

## **Tema 2. Termodinámica Estadística de Sistemas Reales**

### **1. Introducción a los Sistemas Reales. Fuerzas Intermoleculares**

#### **1.1. Interacciones Atractivas**

#### **1.2. Interacciones Repulsivas**

#### **1.3. Interacción Intermolecular total: Modelos y Limitaciones**

### **2. Función de Partición de Sistemas Reales y Propiedades Termodinámicas**

### **3. Gases Reales**

#### **3.1. Introducción a los Gases Reales**

#### **3.2. Ecuaciones de Estado**

#### **3.3. Aplicación de la Termodinámica Estadística a los Gases Reales**

### **4. Capacidad Calorífica de los Sólidos Cristalinos**

### **5. El Estado Líquido**

#### **5.1. Función de distribución radial $g(r)$**

#### **5.2. Interpretación molecular de la función de distribución radial y análisis de ejemplos en líquidos**

#### **5.3. Relación de $g(r)$ con las propiedades termodinámicas**

#### **5.4. Función de distribución radial y estructura de los líquidos**

### **6. Métodos de Simulación**

#### **6.1. Método Monte Carlo**

#### **6.2. Dinámica Molecular**

### **Apéndice: Función de Distribución**

### **7. Bibliografía**

## 1. Introducción: Fuerzas Intermoleculares

Hasta ahora hemos aplicado la Termodinámica Estadística a sistemas formados por partículas no interactuantes donde la energía total puede expresarse como suma de las energías de las  $N$  partículas que forman el sistema:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (1)$$

de forma que la función de partición se puede escribir como el producto de las funciones de partición de las partículas (dividido por  $N!$  si son indistinguibles). Por ejemplo, imaginemos un sistema formado por dos partículas no interactuantes cuyo movimiento de traslación puede ser descrito clásicamente:

$$E = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i \varepsilon_i \quad (2)$$

Si estas mismas partículas estuviesen cargadas deberíamos tener en cuenta el término de energía potencial debido a la interacción entre las cargas:

$$E = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 + \frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r_{12}) \neq \sum_i \varepsilon_i \quad (3)$$

La existencia del término carga-carga (en el cual aparece la permitividad del vacío  $\varepsilon_0$ ) mezcla las coordenadas de las dos partículas por lo que la energía total del sistema ya no se puede escribir como suma de energías individuales de las partículas que lo forman. Sólo en el caso en el que el término de interacción entre las partículas ( $V(r_{12})$ ) sea mucho menor que la suma de energía cinéticas de traslación recuperaríamos el tratamiento de sistemas ideales:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r_{12}) \approx \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i \varepsilon_i \quad \text{si} \quad V(r_{12}) \ll \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (4)$$

Para tener una idea del carácter más o menos ideal de un sistema con interacciones es importante recordar que la contribución traslacional a la energía interna molar es de  $3/2RT$ . Si la contribución debida a las interacciones es mucho menor podremos despreciarla y nuestro sistema podrá ser descrito como ideal.

En general, en cualquier sistema real la energía puede escribirse como la suma de un término intramolecular y otro intermolecular:

$$E = E_{\text{intra}} + V_{\text{int}} \quad (5)$$

Donde el término intramolecular puede tener contribuciones de traslación, rotación, vibración y electrónicos:

$$E_{\text{intra}} = \sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i (\varepsilon_{\text{tras},i} + \varepsilon_{\text{rot},i} + \varepsilon_{\text{vib},i} + \varepsilon_{\text{ele},i}) \quad (6)$$

La energía intermolecular es debida a la existencia de fuerzas intermoleculares y es una energía de tipo potencial. Sólo si  $V_{\text{int}} \ll E_{\text{intra}}$  podremos considerar nuestras moléculas como ideales y entonces  $Q \rightarrow q^N$  (o  $q^N/N!$ )

¿Cómo son y cómo pueden calcularse estas fuerzas o interacciones intermoleculares? En principio el análisis riguroso de las interacciones intermoleculares requiere el planteamiento y solución del hamiltoniano del sistema, en este caso para las dos o más moléculas para las que estudiemos la interacción. La comparación de la energía y función de onda obtenidas con las de las moléculas separadas no permitirá entender la magnitud y naturaleza de las interacciones intermoleculares. Sin embargo, si las moléculas mantienen su identidad, es decir, se encuentran a distancias para las que podamos ignorar el hecho de que se produzcan fenómenos de intercambio entre los electrones de ambas, es posible realizar un aproximación clásica al análisis de las fuerzas o interacciones intermoleculares. Además, si las moléculas estudiadas mantienen una distribución de cargas aproximadamente esférica entonces es posible trabajar con expresiones relativamente sencillas que nos permitan comprender más fácilmente la naturaleza y magnitud de estas interacciones. El motivo es que si las moléculas son aproximadamente esféricas entonces es posible expresar el potencial intermolecular como una función únicamente de la distancia entre las dos moléculas:  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  En este potencial  $V_{\text{int}}(r)$  aparecerán términos atractivos y repulsivos:

$$V_{\text{int}}(r) = V_{\text{atr}}(r) + V_{\text{rep}}(r) \quad (7)$$

La condensación de gases, donde se reducen drásticamente las distancias promedio entre las moléculas, pone de manifiesto la existencia de fuerzas atractivas, mientras que la

incompresibilidad de líquidos y sólidos pone en evidencia la existencia también de fuerzas repulsivas entre las moléculas cuando éstas se acercan demasiado.

### 1.1. Interacciones Atractivas

Consideremos primero algunos de los términos atractivos más importantes que pueden aparecer entre moléculas:

#### a) Interacción carga-carga

La energía de interacción entre dos cargas puntuales ( $q_1$  y  $q_2$ ) situadas en el vacío (permitividad  $\epsilon_0$ ) a una distancia  $r$  viene dada por la expresión:

$$V_{qq}(r) = + \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8)$$

donde  $\epsilon_0$  vale  $8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

Ejemplo: Para dos iones monovalentes ( $\pm 1$ ) (1 u.a. de carga =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) situados a  $3 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) de distancia la energía de interacción vale  $V = 7.69 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , lo que es equivalente a  $200 \text{ kT}$  (a  $300 \text{ K}$ ). Es decir, una cantidad mucho mayor que  $3/2 \text{ kT}$ .

#### b) Interacción dipolo-dipolo

Muchas moléculas son neutras pero pueden presentar una asimetría en su distribución de cargas dando lugar a un momento dipolar. Si la distribución de cargas es discreta el momento dipolar se define como:



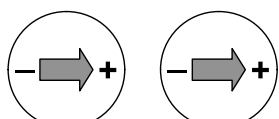
$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (9)$$

En el caso de tratarse de una distribución continua de cargas el sumatorio se sustituye por una integral sobre todo el volumen ocupado por la misma y la carga por la densidad de carga:

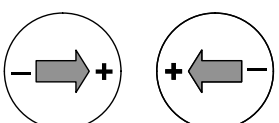
$$\vec{\mu} = \int_{\tau} \rho_c(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10)$$

El momento dipolar se mide en unidades de carga x longitud (Coulombios x metro en el sistema internacional). En química se utiliza mucho el Debye ( $1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ).

La energía de interacción entre dos dipolos  $\mu_1$  y  $\mu_2$  se puede obtener como el producto del campo eléctrico creado por un dipolo sobre el otro por el momento dipolar. Al tratarse de dos vectores la energía de interacción dependerá de su orientación relativa. En particular, esta energía puede ser positiva o negativa tal y como muestra esquemáticamente la siguiente figura:



$$V_{dd}(r) = -\frac{2|\mu_1||\mu_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (11)$$



$$V_{dd}(r) = \frac{2|\mu_1||\mu_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (12)$$

Si estas moléculas pueden girar, es decir se encuentran en el seno de una fase fluida (en fase gas o disolución) habrá que promediar entre todas las posibles orientaciones obteniendo un valor promedio de la energía de interacción  $\langle V_{dd} \rangle$ . El promedio no es nulo pues, tal y como hemos visto al estudiar la probabilidad de los microestados, aquellas orientaciones que den lugar a situaciones con energía menor serán más probables. El promedio se realiza usando el factor de Boltzmann  $e^{-V/kT}$  que favorece las orientaciones atractivas frente a las repulsivas, resultando en una energía  $\langle V_{dd} \rangle < 0$  :

$$\langle V_{d-d} \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (13)$$

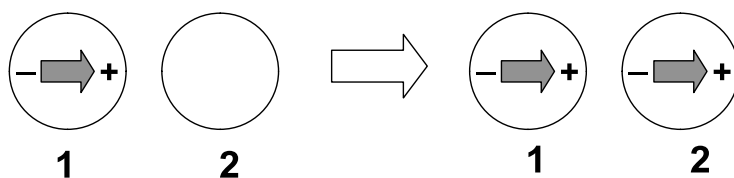
[Puedes encontrar algún detalle sobre la deducción de esta expresión en el Atkins 6ª Ed. P. 662 y ss]

La expresión resultante depende de la temperatura pues la probabilidad de ocupar los diferentes microestados (u orientaciones) depende de la misma. A  $T \rightarrow \infty$  las moléculas giran libremente, pueden acceder a todos los microestados con igual probabilidad, por lo que  $\langle V_{d-d} \rangle = 0$  (son igualmente probables las orientaciones atractivas y las repulsivas). La fórmula no es válida a  $T=0$  pues en ese caso no es posible acceder a diferentes orientaciones y el promedio realizado no es válido.

Ejemplo: Para dos moléculas con momento dipolar  $\mu_1=\mu_2=1\text{D}$  (como el HCl) a 300K y  $r=3\text{\AA}$ , la energía de interacción promedio vale  $\langle V_{d-d} \rangle = -2,208 \cdot 10^{-21}$  J, es decir, aproximadamente 0.5 kT.

c) Interacción dipolo-dipolo inducido:

Las moléculas no polares tienen una distribución electrónica deformable o polarizable de forma que la presencia de un campo eléctrico (creado por una molécula polar o un ión) puede inducir un momento bipolar.



En este ejemplo la molécula 1 (polar) crea un campo eléctrico ( $\vec{E}_1$ ) sobre la 2 (no polar). Ante la presencia de este campo eléctrico la distribución de cargas de la molécula 2 cambia minimizando la energía total. La polarizabilidad molecular ( $\alpha$ ) mide la capacidad de respuesta de la molécula a los campos eléctricos, de forma que el momento dipolar que aparece inducido sobre la molécula 2 es:

$$\bar{\mu}_2 = \alpha_2 \vec{E}_1 \quad (14)$$

Teniendo en cuenta que el campo eléctrico creado por el dipolo 1 es:

$$\vec{E}_1 = \frac{\bar{\mu}_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (15)$$

El momento dipolar inducido en la molécula 2 será:

$$\bar{\mu}_2 = \alpha_2 \frac{\bar{\mu}_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (16)$$

En el caso de una interacción dipolo-dipolo inducido hay que tener en cuenta únicamente las diferentes orientaciones que el dipolo de la molécula polar puede tener respecto al eje que une ambas moléculas. El momento dipolar inducido aparece ya orientado por el momento permanente de la otra molécula por lo que no puede acceder a diferentes

orientaciones. Éste es el motivo por el que el valor promedio de esta energía de interacción no depende de la temperatura:

$$\langle V_{\text{d-di}} \rangle = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (17)$$

Expresión en la que se ha introducido la polarizabilidad de volumen ( $\alpha'$ ), magnitud más común que la misma polarizabilidad ( $\alpha$ ) y que tiene dimensiones de volumen (y su unidad en el sistema internacional es el  $\text{m}^3$ ).

Ejemplo: Para una molécula polar con  $\mu_1=1\text{D}$  (como el HCl) y una molécula no polar con polarizabilidad de volumen  $\alpha_2'=10 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  (como el  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) a una distancia  $r=3\text{Å}$ , la energía de interacción dipolo-dipolo inducido es  $\langle V_{\text{d-di}} \rangle = -0.8 \text{ kJmol}^{-1}$ , lo que a 300 K equivale aproximadamente a  $0.3RT$ .

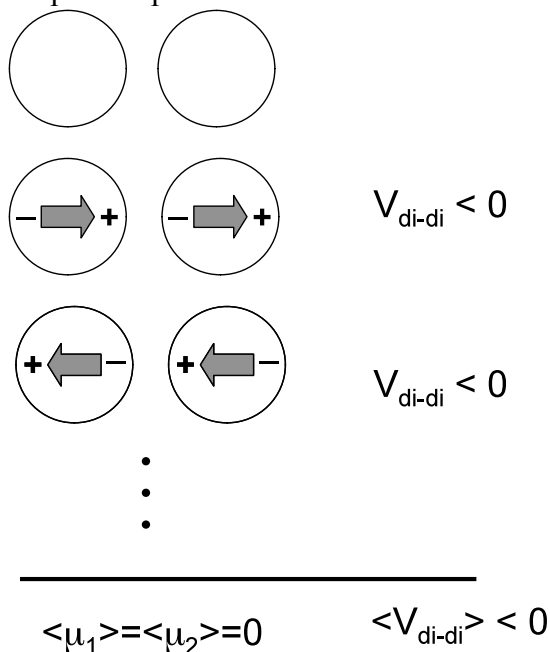
Hay que tener en cuenta que si ambas moléculas son polares aparecerán momentos inducidos en las dos (el momento dipolar permanente de la molécula 1 induce un momento en la 2 y el momento permanente de la 2 hace lo mismo sobre la 1). Así, la energía total de interacción dipolo-dipolo inducido sería:

$$\langle V_{\text{d-di}} \rangle = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (18)$$

#### d) Dipolo inducido-Dipolo inducido

Es una evidencia experimental que incluso las moléculas no polares se atraen entre sí. Así, es posible condensar gases como el  $\text{H}_2$  y Ar disminuyendo suficientemente la temperatura. La interacción entre moléculas no polares (sin momento dipolar, cuadrupolar, ..) es debido a los momentos transitorios que surgen como resultado de las fluctuaciones en las distribuciones de los electrones. Como consecuencia de esta fluctuación en una molécula puede aparecer un dipolo instantáneo que podría inducir otro en una molécula vecina.

Evidentemente las fluctuaciones en el momento dipolar son tales que en promedio dan un valor nulo (la molécula es no polar). Sin embargo, sea cual sea la orientación del dipolo que aparece, la interacción que se establece con la molécula vecina es atractiva, ya que en ésta aparecerá un momento dipolar inducido que surge convenientemente orientado. Por lo tanto el valor promedio de la interacción dipolo inducido-dipolo inducido será no nulo aunque los momentos dipolares promedien a cero.



Esta interacción se conoce como interacción de *dispersión* o de *London* y está siempre presente, se trate de moléculas no polares o polares (su dipolo fluctúa pero no alrededor de  $\mu=0$ ). La intensidad de la interacción depende de las polarizabilidades de las moléculas, es decir de su capacidad de formar momentos inducidos, y puede calcularse aproximadamente mediante la siguiente expresión:

$$\langle V_{di-di} \rangle = -\frac{3 I_1 I_2}{2 I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} \quad (19)$$

Donde  $I$  es la energía de ionización y  $\alpha'$  la polarizabilidad de volumen.

Ejemplo: Para dos moléculas de  $\text{CH}_4$  ( $\alpha' = 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$   $I \approx 700 \text{ kJmol}^{-1}$ ) a  $r = 3 \text{ \AA}$ , la interacción de dispersión vale  $\langle V_{di-di} \rangle = -2 \text{ kJmol}^{-1}$ , lo que equivale a 300 K a 1.2 RT.

e) Otras interacciones atractivas



Además de las interacciones anteriores, podemos tener, dependiendo del tipo de molécula otras interacciones atractivas:

- Momentos eléctricos de mayor orden: Estas interacciones pueden ser importantes si  $\mu=0$  o en moléculas grades donde la distribución de cargas no quede bien representada sólo por el dipolo. Por ejemplo las moléculas de  $\text{CO}_2$  presentan un momento dipolar nulo ya que los momentos de enlace se anulan al tratarse de una molécula lineal. Sin embargo la distribución de cargas no es completamente apolar presentando un momento eléctrico de orden superior (cuadrupolar).
- Interacciones de puente de hidrógeno: corresponde a la formación de una unión  $\text{AH}\cdots\text{B}$  donde H es un átomo de hidrógeno, A y B son elementos muy electronegativos y B posee un par de electrones no compartidos. Se puede considerar como un caso particular de orbital molecular deslocalizado entre  $\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ . Su intensidad (entre especies neutras) es aproximadamente  $20 \text{ kJmol}^{-1}$  y por tanto predomina sobre otro tipo de interacciones cuando está presente.
- Interacción de transferencia de carga o dador-aceptor: si una molécula A presenta un HOMO alto en energía y B un LUMO suficientemente bajo puede haber una cesión parcial de carga, quedando A con una carga parcial positiva y B negativa y por tanto aparece una interacción atractiva de tipo electrostático entre ambas moléculas.

En la siguiente tabla se resumen algunas de las interacciones atractivas más comunes, indicando su dependencia con la distancia, la energía típica puesta en juego y un ejemplo donde aparezcan estas interacciones.

Tipo de interacción	Dependencia con r	Energía típica ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	Ejemplo
Ion-ion	$1/r$	250	(sólido iónico)
Ion-dipolo	$1/r^2$	15	(iones en $\text{H}_2\text{O}$ )
Puente hidrógeno	'complicada'	20	( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ )
Dipolo-dipolo (fijos)	$1/r^3$	2	(CO sólido)
Dipolo-dipolo(libres)	$1/r^6$	0.6	(CO gaseoso)
Dipolo-dipolo inducido	$1/r^6$	0.4	(HCl-Ar)

Dipolo inducido-dipolo inducido	$1/r^6$	2	(Ar-Ar)
---------------------------------	---------	---	---------

Es interesante analizar cuál es la dependencia con la distancia del potencial atractivo total en algunas situaciones muy comunes en química. Así, para moléculas polares no cargadas en fase fluida el potencial atractivo se podrá escribir como la suma de la interacción dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y de dispersión

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{d-d}} + V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}} =$$

$$= -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (20)$$

Para moléculas no polares, es decir si los momentos dipolares son nulos, nos quedaría:

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{di-di}} = -\frac{C'}{r^6} \quad (21)$$

donde C y C' son coeficientes que dependen del tipo de moléculas implicadas.

De los tres términos que aparecen en la ecuación 20, el menos importante suele ser la interacción dipolo-dipolo inducido. El valor del momento dipolar de las moléculas implicadas determina si es la interacción dipolo-dipolo o la de dispersión la más importante. La siguiente tabla muestra la magnitud relativa de los diferentes términos del potencial atractivo (en forma de  $V \cdot r^6$ ) para pares de moléculas idénticas a 25 ° C.

Molécula	$\mu(\text{D})$	$\alpha'(\text{\AA}^3)$	I(eV)	$-r^6 \cdot V_{\text{d-d}} \cdot 10^{50}$ (Jm <sup>6</sup> )	$-r^6 \cdot V_{\text{d-di}} \cdot 10^{50}$ (Jm <sup>6</sup> )	$-r^6 \cdot V_{\text{di-di}} \cdot 10^{50}$ (Jm <sup>6</sup> )
Ar	0	1.63	15.8	0	0	5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	9.89	9.2	0	0	109
HCl	1.08	2.63	12.7	2.2	0.6	10.6
H <sub>2</sub> O	1.85	1.59	12.6	19	1.1	3.8

### 1.2. Interacciones Repulsivas

Cuando dos moléculas se acercan mucho las repulsiones entre sus respectivas nubes electrónicas y núcleos predominan sobre las fuerzas atractivas. Su cálculo es muy complejo y requiere la solución de la correspondiente estructura electrónica para las dos moléculas conjuntas. Cuando se produce el solapamiento entre las dos moléculas debemos tener en cuenta la indistinguibilidad de los electrones de una y otra. Sin embargo, para muchos propósitos basta saber que la repulsión aumenta muy rápidamente al disminuir la distancia y que para su descripción pueden emplearse expresiones del tipo:

$$V_{\text{rep}} = \frac{B}{r^n}; \text{ donde } 9 \leq n \leq 12 \quad (22)$$

$$V_{\text{rep}} = \exp(-Br)$$

siendo B una constante que depende de la naturaleza de las moléculas descritas.

### 1.3. Interacción Intermolecular total: Modelos y Limitaciones

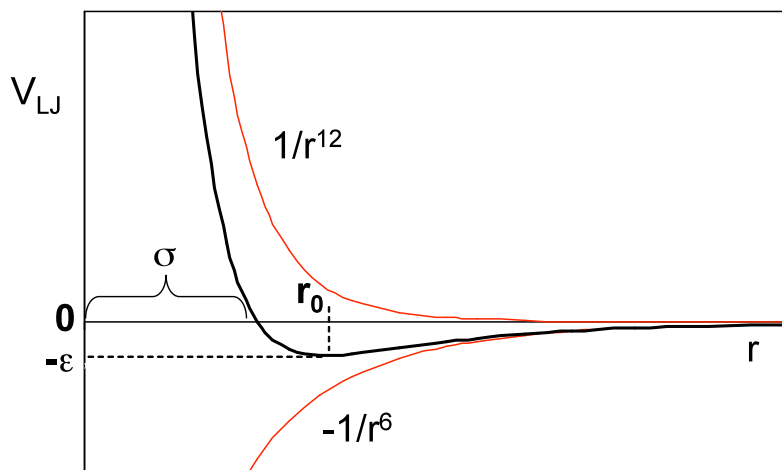
Para moléculas neutras en fases fluidas, sin puentes de hidrógeno ni otro tipo de interacción especial, podemos representar la interacción global con una función de la forma.

$$V_{\text{int}}(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{C}{r^6}; \quad \text{donde } 9 \leq n \leq 12 \quad (23)$$

Esta ecuación se denomina potencial de Mie. Habitualmente se emplea la expresión del potencial con  $n=12$ . Este tipo de potenciales se denominan de Lennard-Jones:

$$V_{\text{int}}(r) = V_{\text{LJ}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (24)$$

La siguiente figura muestra la representación de la función potencial de Lennard-Jones frente a la distancia. El potencial global puede verse como el resultado de la suma de dos contribuciones: una positiva que domina a distancias cortas y otra negativa que aparece a valores intermedios. A distancias largas obviamente el potencial de interacción se anula.



Esta potencial puede expresarse como en la ecuación anterior, una función de la distancia cuyos parámetros B y C corresponden a la parte repulsiva y atractiva del potencial, o bien utilizando algunos de los puntos significativos de la función a los cuales les podemos atribuir un significado físico más directo. Así, podemos utilizar para expresar la función  $V_{LJ}$  la posición del mínimo de energía ( $r_0$ ) y el valor de la interacción a esta distancia ( $V_{LJ}(r=r_0)=-\epsilon$ ):

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (25)$$

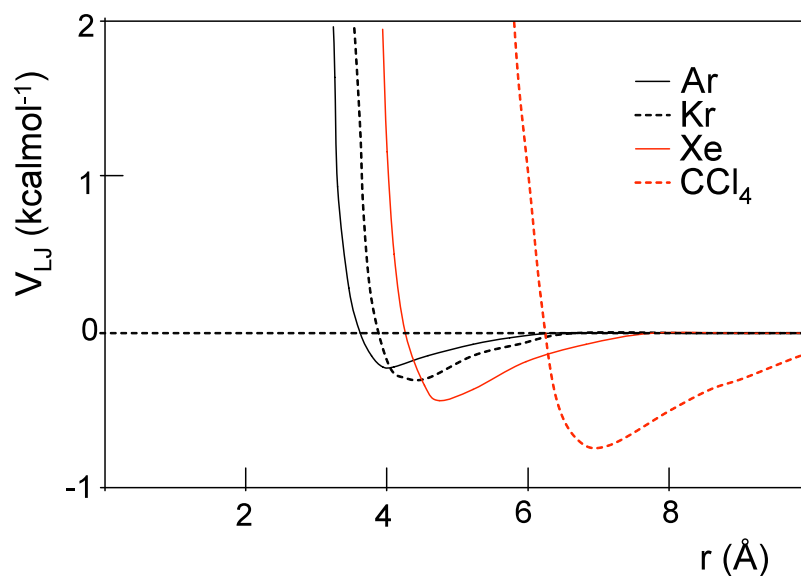
$r_0$  nos informa de la distancia de equilibrio entre las moléculas que interaccionan y  $\epsilon$  de la intensidad de la interacción a esta distancia. Alternativamente pueden usarse para definir el potencial de Lennard-Jones  $\epsilon$  y  $\sigma$ , la distancia para la que el potencial se anula

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (26)$$

Para distancias  $r \leq \sigma$  el potencial intermolecular aumenta muy rápidamente, lo que indica que aparecerán fuerzas repulsivas muy intensas. Así,  $\sigma$  nos informa de la distancia a la que podemos acercar un par de moléculas sin que las repulsiones sean muy fuertes, o lo que es lo mismo nos informa del ‘tamaño’ de una molécula en relación con las que la rodean. Por eso muchas veces se identifica  $\sigma$  con el diámetro molecular. Es fácil demostrar que existe una relación directa entre  $\sigma$  y  $r_0$  ( $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ ). La siguiente tabla proporciona valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  correspondientes a la interacción entre pares de moléculas idénticas:

Molécula	$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
Ar	0.222	3.62
Kr	0.308	3.90
Xe	0.425	4.26
CCl <sub>4</sub>	0.753	6.24

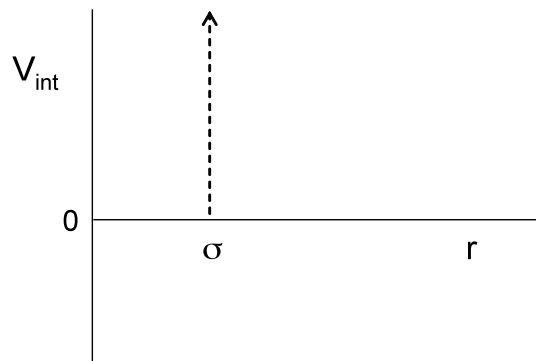
En la siguiente figura se representa el potencial de interacción para un par moléculas de Ar, Kr, Xe y CCl<sub>4</sub>. Puede observarse como las tendencias en los valores de  $\epsilon$  y  $\sigma$  de la tabla anterior aparecen reflejadas en las curvas correspondientes. Un mayor valor de  $\sigma$  indica un mayor diámetro molecular y por tanto la imposibilidad de acercar ese par de moléculas a distancias menores sin aumentar drásticamente las fuerzas de repulsión. Por otro lado el mayor valor de  $\epsilon$  indica una interacción más fuerte en la distancia de equilibrio. Ambos parámetros pueden relacionarse con el tamaño de la nube electrónica. Cuanto mayor es, más polarizable es la molécula y por tanto más fuerte es la interacción, pero simultáneamente aumenta la repulsión por solapamiento electrónico a distancias cortas.



En determinadas ocasiones es conveniente representar el potencial de interacción intermolecular con funciones más sencillas, que puedan tratarse fácilmente en desarrollos matemáticos complejos. Algunas de las funciones más utilizadas de este tipo son la del potencial de esferas rígidas y el potencial de pozo cuadrado:

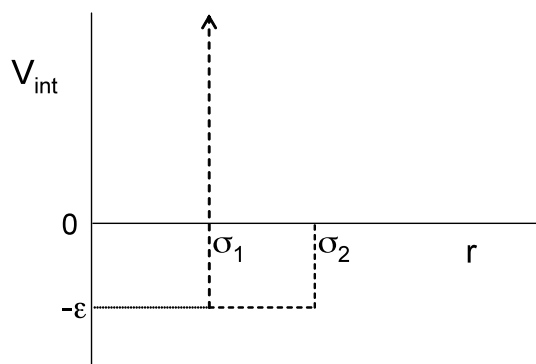
- **Potencial de Esferas Rígidas:** Este potencial tiene en cuenta únicamente la parte repulsiva del potencial, es decir, el hecho de que las moléculas tienen un tamaño y por tanto definen un volumen en el que la presencia de otras está excluida. Este efecto puede representarse mediante una función del tipo:

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases} \quad (27)$$



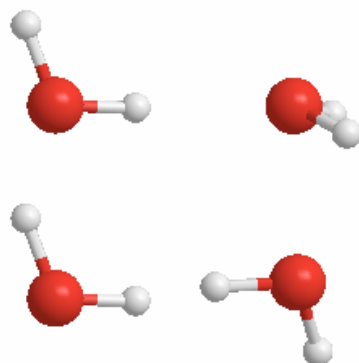
- **Potencial de Pozo cuadrado:** Se introduce además la interacción atractiva, considerando que en un determinado intervalo de distancias la energía de interacción es negativa.

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_1 \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 \\ 0 & r > \sigma_2 \end{cases} \quad (28)$$



En nuestra exposición hemos considerado potenciales que dependen únicamente de la distancia entre las moléculas interactuantes. Esta aproximación resulta inadecuada cuando las moléculas que interactúan son claramente asimétricas y se quiere conocer la orientación relativa entre ambas. Pensemos por ejemplo en la aproximación entre un fármaco inhibidor y una proteína. Evidentemente el resultado no es el mismo si el inhibidor se acerca en la dirección del centro activo o en otra cualquiera. O el caso de dos moléculas de agua: si queremos conocer la estructura que presenta el agua líquida o sólida resulta fundamental distinguir entre situaciones como las que aparecen en la figura, donde

la energía de interacción es muy diferente aunque la distancia intermolecular (centro-centro) sea la misma en ambos casos:

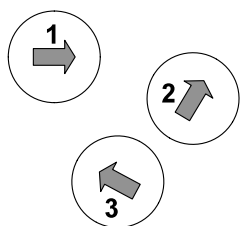


Mientras que en el primer caso tenemos una interacción atractiva, en el segundo resulta repulsiva. Es posible, sin embargo, describir y discriminar correctamente estas situaciones utilizando expresiones similares a las propuestas. Los potenciales de interacción utilizados actualmente se basan en la descripción de las interacciones que se establecen entre átomos de cada molécula (A y B). Cada uno de los términos de interacción átomo A-átomo B puede escribirse como la suma de un término electrostático debido a las cargas parciales de cada átomo ( $q_i$  y  $q_j$ ) y un término de Lennard-Jones, donde aparecerían los parámetros  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  que describirían las interacciones de dispersión y repulsión entre el par de átomos  $ij$ .

$$V_{\text{int}} = \sum_i^A \sum_j^B \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (29)$$

Evidentemente este potencial de interacción ya no depende de una única distancia ( $r_{AB}$ ) sino de las distancias entre todos los posibles pares de átomos de moléculas diferentes (9 en este caso).

Otra importante limitación en nuestro tratamiento de las interacciones intermoleculares surge del hecho de que sólo hemos considerado interacciones entre un par de moléculas; pero, ¿qué ocurre cuando tenemos más interactuando simultáneamente, tal y como ocurre en fases condensadas? En el caso de tres moléculas interactuantes no podemos escribir la energía de interacción total simplemente sumando las contribuciones de cada par por separado:



$$V(1,2,3) \neq V(1,2) + V(2,3) + V(1,3) \quad (30)$$

El motivo es muy simple. La interacción entre las moléculas 1 y 2 no es la misma si 3 está presente o no, porque la presencia de la tercera molécula modifica las propiedades de las dos primeras. La molécula 3 polariza a las moléculas 1 y 2 y por tanto sus propiedades, su momento dipolar será distinto que cuando esta molécula no está. Como consecuencia la interacción directa entre 1 y 2 viene influenciada por la presencia de la molécula 3. Este efecto se conoce en general como efecto de tres cuerpos y en fases condensadas ignorarlo puede suponer un error de hasta un 10%. Sin embargo, para evitar su complejidad, normalmente se ignora este término explícitamente y se ajustan los parámetros que aparecen en las expresiones del potencial de interacción para que reproduzcan propiedades experimentales y así, implícitamente, recoger este efecto. Así pues, normalmente, se expresa la energía de interacción total como suma de interacciones entre pares de moléculas ('aproximaciones de pares'):

$$V_{\text{int}} = \sum_A^{\text{molec}} \sum_{B \neq A}^{\text{molec}} V_{\text{int}}(A,B) \quad (31)$$

Por último, hemos de reflexionar sobre el hecho de que las expresiones presentadas para el tratamiento de las interacciones intermoleculares son 'clásicas', en el sentido de que la energía no está cuantizada: la energía de interacción puede tomar cualquier valor cambiando la distancia entre los centros. El tratamiento no cuantizado en función de la distancia resulta válido debido a la elevada masa de las moléculas (comparada con la del electrón) asegura la validez de la descripción clásica. Otro problema diferente, tal y como expusimos al principio, es que se produzca un solapamiento significativo entre las densidades electrónicas de las moléculas en cuyo caso los fenómenos de intercambio no pueden ignorarse



## 2. Función de Partición de Sistemas Reales y Propiedades Termodinámicas

Cuando tenemos un sistema formado por moléculas interactuantes el hamiltoniano completo debe de tener en cuenta las contribuciones intramoleculares (traslación, rotación, vibración, electrónica) e intermoleculares. Así podríamos escribir el hamiltoniano del sistema, en primera aproximación, como:

$$H = H_{\text{tras}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{ele}} + H_{\text{int}} \quad (32)$$

La función de partición del sistema se podría entonces expresar como:

$$Q = Q_{\text{tras}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{ele}} Q_{\text{inter}} \quad (33)$$

Acabamos de introducir un tratamiento clásico de la energía de interacción. Sin embargo, hasta ahora sólo hemos visto cómo escribir la función de partición cuando disponemos de un conjunto discreto de microestados catalogados conforme a una serie de números cuánticos. Cuando tenemos una expresión clásica no podemos evaluar la función de partición a partir de una suma discreta sobre números cuánticos. Vamos a dedicar este apartado a la obtención de la función de partición cuando tenemos un sistema que, en parte o completamente, se describe de forma clásica.

Para simplificar el desarrollo vamos a considerar un sistema formado por  $N$  moléculas idénticas interactuantes sin estructura interna (es decir, sin rotación ni vibración) ni estados excitados electrónicos de baja energía.

$$H = H_{\text{tras}} + H_{\text{inter}} \quad (34)$$

La energía total será la suma de la energía cinética asociada al desplazamiento de los centros de masas de las moléculas ( $K$ ) y la energía potencial de interacción ( $V_{\text{int}}$ ).

$$E = K + V_{\text{int}} \quad (35)$$

Para calcular la función de partición sobre un conjunto discreto de valores de la energía introdujimos la expresión:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (36)$$

Esta expresión es válida siempre que tengamos valores discretos de la energía, es decir, que la energía esté cuantizada. Para la energía de traslación vimos que se podía tratar en muy buena aproximación como un continuo, la aproximación clásica resulta más que aceptable a casi cualquier temperatura, mientras que para las interacciones intermoleculares acabamos de hacer una presentación basada también en un límite clásico. ¿Cuál es la expresión correcta de la función de partición si no tenemos niveles discretos de energía sobre los que ir sumando? Aunque la función de partición clásica fue desarrollada con anterioridad a la cuántica, vamos a llegar a ella por analogía y comparación con la expresión basada en niveles discretos de energía. Parece evidente que el sumatorio sobre microestados deberá ser sustituido por una integral sobre todos los valores posibles de un continuo de energías. El problema es: sobre qué variables debemos de realizar esa integración. Ahora no tenemos números cuánticos, en mecánica clásica el microestado queda caracterizado por los valores de las coordenadas y velocidades de las partículas que componen el sistema:

$$x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots, x_N, y_N, z_N \quad (37)$$

$$v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}, \dots, v_{xN}, v_{yN}, v_{zN} \quad (38)$$

De forma equivalente pueden considerarse las coordenadas y los momentos cinéticos

$$p_{x1} = m v_{x1}$$

$$p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN} \quad (39)$$

Así pues, la función de partición debería tener la forma:

$$Q \propto \int \dots \int e^{-\beta(K+V_{int})} dx_1 \dots dz_N dp_{x1} \dots dp_{3N} \quad (40)$$

Podemos simplificar la notación introduciendo los vectores posición y momento:

$dr_i = dx_i dy_i dz_i$  y  $dp_i = dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$ ; quedando:

$$Q = C \int e^{-\beta(K+V)} dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N = C \int e^{-\beta(K+V_{int})} \prod_i dr_i dp_i \quad (41)$$

donde la constante de proporcionalidad  $C$  debe de tener en cuenta el número de microestados que aparece en el elemento de 'volumen'  $dr dp$ . En la expresión cuántica, el sumatorio se lleva a cabo de microestado en microestado, aquí no sabemos, en principio, cuántos microestados hay en cada elemento de volumen  $dr dp$ . La integral se lleva a cabo

sobre todos los posibles valores de los vectores posición y momento. Esta integral puede separarse en dos teniendo en cuenta que la energía cinética es función sólo de los momentos y la energía potencial sólo de la posición:

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (42)$$

$$Q = C \int e^{-\beta V_{\text{int}}} dr_1 \dots dr_N \int e^{-\beta K} dp_1 \dots dp_N \quad (43)$$

Para el cálculo de la constante de proporcionalidad podemos recurrir a un sistema ya resuelto en el tema anterior, un gas ideal de moléculas monoatómicas sin niveles electrónicos de baja energía. El resultado con la función de partición cuántica, llevada al límite clásico vimos que era:

$$Q = \frac{q_{\text{tras}}^N}{N!} = \frac{(2\pi m k T)^{3N/2}}{N! h^{3N}} V^N \quad (44)$$

En un gas ideal  $V_{\text{int}}=0$ , es decir  $\exp(-\beta V)=1$ , con lo que la función de partición clásica (ec. 43) queda simplemente:

$$Q = C \int dr_1 \dots dr_N \int e^{-\beta K} dp_1 \dots dp_N = C V^N \int e^{-\beta K} dp_1 \dots dp_N \quad (45)$$

sustituyendo la expresión de la energía cinética en esta ecuación nos queda:

$$\begin{aligned} Q &= C V^N \int e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} dp_1 \dots dp_N = C V^N \left[ \int e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} dp_1 \dots \int e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} dp_N \right] = \\ &= C V^N \left[ \int e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} dp_1 \right]^N = C V^N \left[ \int e^{-\frac{\beta}{2m} (p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2)} dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \right]^N = \\ &= C V^N \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{x1}^2} dp_{x1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{y1}^2} dp_{y1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{z1}^2} dp_{z1} \right]^N \end{aligned} \quad (46)$$

puesto que todas las integrales, sobre los momentos de las partículas 1, 2, ...N, son iguales. En la última igualdad hemos explicitado los límites de la integral, en este caso entre todos los posibles valores del momento, es decir, entre  $-\infty$  y  $+\infty$ , ya que la velocidad puede ser negativa o positiva.

Las integrales que quedan por resolver son del tipo  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx$  y su solución es  $(\pi/a)^{1/2}$ , donde  $a=\beta/2m$ . Así pues, la función de partición queda:

$$Q = CV^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} = CV^N (2\pi m kT)^{3N/2} \quad (47)$$

con lo que comparando con el resultado obtenido a partir de la función de partición cuántica (ecuación 44)  $C = 1/N! h^{3N}$ . El factor  $N!$  tiene en cuenta la indistinguibilidad de las  $N$  moléculas, mientras que  $h$  viene a ser el ‘tamaño’ del microestado. Pensemos que en la expresión cuántica de la función de partición el sumatorio corre sobre los microestados de uno en uno. En la expresión clásica integramos sobre elementos  $dx dp_x$  ( $3N$  elementos) por lo que es necesario un factor que tenga en cuenta el número de microestados por elemento. Este ‘tamaño’ mínimo está relacionado con el principio de incertidumbre ( $\delta x \delta p_x \approx h$ ): los microestado que estén dentro de un volumen  $h$  deben ser considerados como únicos ya que el principio de incertidumbre nos impide diferenciarlos. Así la función de partición clásica para nuestro sistema de  $N$  moléculas idénticas interactuantes (sin contar contribuciones de rotación, vibración ni electrónicas) es:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta T(p)} dp_1 \dots dp_N \int e^{-\beta V_{\text{int}}(r)} dr_1 \dots dr_N = \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} \int e^{-\frac{V_{\text{int}}(r)}{kT}} dr_1 \dots dr_N \end{aligned} \quad (48)$$

La integral que queda por hacer, sobre las coordenadas espaciales de las moléculas que componen el sistema, se denomina *integral de configuración* o función de partición configuracional ( $Z_N$ ) y su cálculo resulta, en general, bastante complicado, ya que la función  $V_{\text{int}}$  combina las coordenadas de varias moléculas simultáneamente.

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} \underbrace{\int \dots \int e^{-V_{\text{int}}/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}_{Z_N} \quad (49)$$

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \frac{Z_N}{V^N} = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N \frac{Z_N}{V^N} = \frac{1}{N!} Q_{\text{tras}} \frac{Z_N}{V^N} \quad (50)$$

Si además hemos de tener en cuenta otras contribuciones energéticas (como vibración y rotación), la función de partición se puede escribir, generalizando el resultado anterior, como el producto de funciones de partición:

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} \int e^{-\frac{V_{\text{int}}(r)}{kT}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (51)$$

o lo que es lo mismo:

$$Q = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N q_{\text{elec}}^N \frac{Z_N}{V^N} \quad (52)$$

Es interesante darse cuenta que, de acuerdo con este resultado, la función de partición de un sistema real puede escribirse a partir de la de un sistema ideal (ausencia de interacciones intermoleculares) y la integral de configuración:

$$Q_{\text{real}} = Q_{\text{id}} \frac{Z_N}{V^N} \quad (53)$$

Como hemos visto anteriormente las propiedades termodinámicas dependen de la función de partición a través de su logaritmo y las derivadas del mismo. Tomando logaritmos en la expresión anterior:

$$\ln Q_{\text{real}} = \ln Q_{\text{id}} + \ln \frac{Z_N}{V^N} \quad (54)$$

Es decir, cualquier propiedad de un sistema real puede escribirse como el valor de la misma en el sistema ideal más una desviación de la idealidad que depende de las interacciones intermoleculares.

$$X_{\text{rl}} = X_{\text{id}} + X_{\text{des.id}} \quad (55)$$

Por esta razón se estudian los sistemas ideales, nos permiten establecer un comportamiento límite de los sistemas reales, al cual deberían tender en ausencia de interacciones intermoleculares. Los sistemas ideales son siempre un buen punto de partida para entender las propiedades de los sistemas reales.

### 3. Termodinámica Estadística de Gases Reales.

#### 3.1. Introducción al Estudio de los Gases Reales.

El gas ideal, aquél en el que se pueden ignorar las interacciones intermoleculares, tiene como ecuación de estado

$$PV=nRT \rightarrow PV_m=RT \quad (56)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar. Como hemos visto esta ecuación se puede deducir de la función de partición del gas considerando únicamente la contribución traslacional de las moléculas que lo forman (la única que depende del volumen en el gas ideal). El gas ideal se utiliza como referencia para el comportamiento de los gases reales. De esta forma, las propiedades termodinámicas del gas real pueden analizarse como resultantes de la suma de dos contribuciones: una debida a la distribución de las moléculas sobre sus niveles energéticos traslacionales y otra debido a las interacciones intermoleculares. Tal y como acabamos de ver, la contribución debida a las interacciones intermoleculares es la causa de las desviaciones de la idealidad. Para medir esta desviación de la idealidad se suele utilizar el factor de compresibilidad  $z$ , definido de acuerdo con la ecuación.

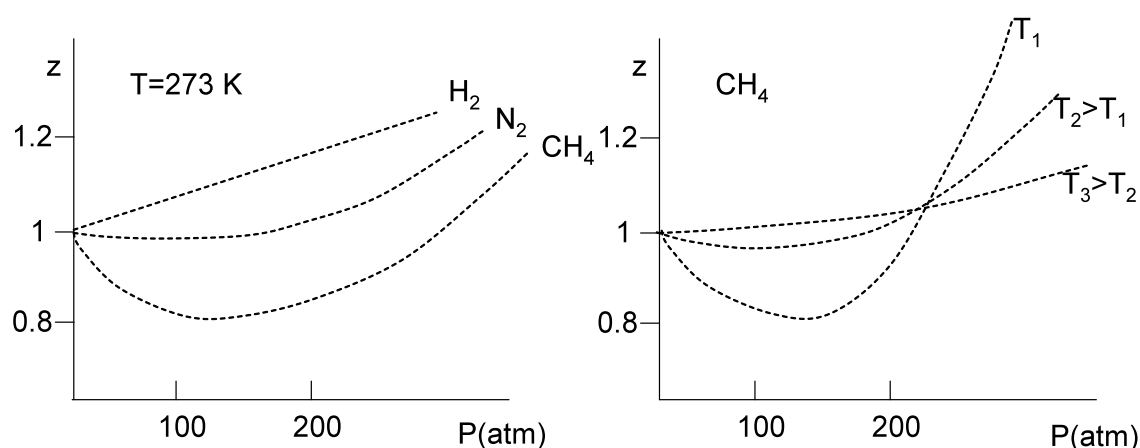
$$\frac{PV_m}{RT} = z(P, T) \quad (57)$$

Mientras que  $z$  toma el valor unidad en el gas ideal, en un gas real puede tomar cualquier valor entre cero e infinito y es, además, una función de la presión y la temperatura distinta para cada gas. Este factor de compresibilidad puede analizarse como el cociente entre las presiones de un gas real y otro ideal en las mismas condiciones de volumen y temperatura:

$$z(V, T) = \frac{P}{P_{id}} \quad (58)$$

por lo tanto un valor  $z > 1$  indica que la presión del gas real es mayor que la que ejercería el gas en caso de ser ideal (la desviación de la idealidad en la presión es positiva), mientras que un valor  $z < 1$  indica una presión del gas real menor que la que tendría siendo ideal (y por tanto una desviación de la idealidad negativa).

La siguiente figura muestra el comportamiento del factor de compresibilidad frente a la presión, para tres gases diferentes y para tres temperaturas diferentes.



A partir del comportamiento del factor de compresibilidad podemos concluir que a presión suficientemente baja todos los gases siguen un comportamiento ideal ( $z \rightarrow 1$ ). Además, podemos observar que a presiones suficientemente altas el factor de compresibilidad toma valores mayores que la unidad. Este fenómeno se debe a que cuando la presión es elevada tenemos una alta densidad de moléculas. Las moléculas reales, a diferencia de las del gas ideal, tienen un tamaño finito, ocupan un espacio donde las demás están excluidas. El resultado es que el volumen al que pueden acceder las moléculas es sustancialmente menor que si éstas fuesen ideales y por lo tanto la presión que ejerce el gas real es mayor que la del gas ideal. Por otra parte, podemos observar que a presiones más bajas pueden aparecer valores del factor de compresibilidad menores que la unidad, especialmente en gases con interacciones atractivas más intensas o temperaturas más bajas. Este comportamiento se puede racionalizar también en base a las interacciones intermoleculares: Si la energía cinética de la molécula es menor que la energía potencial atractiva, entonces existe una atracción neta entre las moléculas y la presión del gas real es menor que la del ideal (la atracción entre las moléculas frena las colisiones con las paredes) resultando en un valor de  $z < 1$ . Si la energía cinética permite superar la atracción molecular el único efecto del potencial intermolecular es que el volumen efectivo de una molécula queda reducido por efecto del volumen excluido por la repulsión con otras moléculas. En este caso la presión que ejerce el gas real es mayor que la del ideal, obteniéndose un valor de  $z > 1$ .

### 3.2. Ecuaciones de Estado de los Gases Reales.

Cualquier ecuación de estado para gases reales debe tener en cuenta estos efectos debidos a las interacciones intermoleculares para describir correctamente su comportamiento. Así, la ecuación de estado de van der Waals tiene la forma:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (59)$$

donde  $a$  y  $b$  son parámetros distintos para cada gas. En concreto,  $b$  tiene en cuenta el volumen excluido por las interacciones repulsivas (de ahí que aparezca restando al volumen) y es del orden del volumen molar en el sólido o líquido, tal y como puede observarse en la siguiente tabla. El término  $\frac{a}{V_m^2}$  pretende incorporar el efecto de las fuerzas intermoleculares atractivas sobre la presión del gas. Si el volumen molar disminuye, aumenta la densidad y por lo tanto aumentan las interacciones atractivas disminuyendo la presión. Como las fuerzas atractivas dependen de las interacciones que cada molécula sufra de las demás, su efecto es proporcional a la densidad al cuadrado, o lo que es lo mismo a  $1/V_m^2$ . Cuanto mayores son las fuerzas atractivas que pueden surgir entre las moléculas del gas mayor es el valor de  $a$  (véase la tabla siguiente).

<b>Gas</b>	<b><math>a \cdot 10^{-6}</math></b> ( $\text{cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ )	<b><math>b</math></b> ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
Ne	0.21	16.7
N <sub>2</sub>	1.35	38.6
H <sub>2</sub> O	5.46	30.5

Existen muchas ecuaciones de estado para los gases reales. Muchas de ellas dependen de dos parámetros, como la ecuación de van der Waals. Una de las que dan mejores resultados es la ecuación de Redlich-Kwong:



$$\left[ P + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}} \right] [V_m - b] = RT \quad (60)$$

La dependencia con dos parámetros refleja la posibilidad de expresar el potencial de interacción intermolecular como una función universal también de dos parámetros (ej. Lennard-Jones), lo cual es válido par moléculas apolares o poco polares (Ar, N<sub>2</sub>, CO, ...) tal y como hemos visto anteriormente.

Quizás la forma más utilizada para la ecuación de estado de los gases reales es la del *virial*. Esta ecuación fue desarrollada, de forma totalmente empírica, por Kamerling-Onnes cuando trabajaba en el comportamiento del Helio a muy bajas temperaturas, condiciones en las que no funcionaban otras ecuaciones de estado. Esta ecuación suele escribirse de la forma:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad (61)$$

donde B(T), C(T), ...son los *coeficientes del virial*, cuyo valor depende del gas considerado y de la temperatura. Con esta ecuación es posible alcanzar la exactitud deseada, añadiendo términos en la serie, siempre que el desarrollo muestre un comportamiento convergente. Podemos hacernos una idea de la importancia relativa de cada término de la ecuación comparando resultados para el argón a 25°C.

P(atm)	$B/V_m$	$C/V_m^2$	Resto
1	-0,00064	0,00000	0,00000
10	-0,00648	0,00020	-0,00007
100	-0,06754	0,02127	-0,00036
1000	-0,38404	0,68788	0,37232

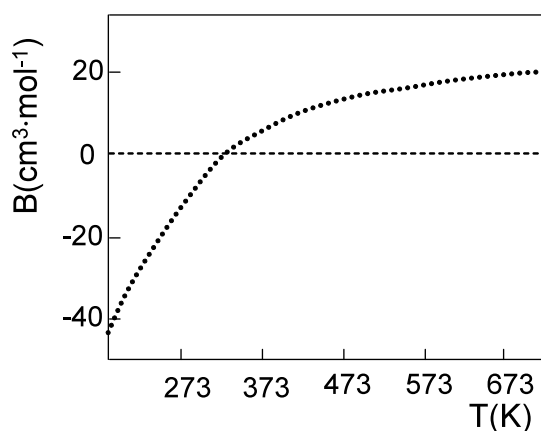
Para presiones moderadas (hasta 10 atm) la ecuación del virial da buena exactitud reteniendo únicamente el primer término correctivo o el primero y segundo si la presión ronda las 100 atm. Para presiones mayores de 1000 atm pueden aparecer problemas de

convergencia ya que la densidad del gas empieza a ser muy alta y también las desviaciones de la idealidad.

Así pues, en muchas aplicaciones podremos simplificar la ecuación del virial truncando en el primer término correctivo de la idealidad:

$$\frac{PV_m}{RT} \cong 1 + \frac{B(T)}{V_m} \quad (62)$$

En la siguiente figura se representa la función  $B(T)$  para el argón. Tal y como hemos argumentado anteriormente, a temperaturas bajas las fuerzas atractivas entre las moléculas se hacen notar y la presión del gas real es menor que la del ideal. Por lo tanto  $B(T)$  será negativo. En cambio, a temperaturas altas, las fuerzas repulsivas son las que marcan la desviación de la idealidad, dominando el efecto del volumen excluido. La presión del gas real es mayor que la del ideal y por tanto  $B(T)$  es positivo. Por lo dicho anteriormente  $B(T) < 0$  a temperaturas bajas (dominan las fuerzas atractivas) y  $B(T) > 0$  a temperaturas altas (dominan las fuerzas repulsivas). La temperatura a la que  $B(T) = 0$  se denomina punto de Boyle y a esta temperatura el gas sigue un comportamiento cuasi-ideal.

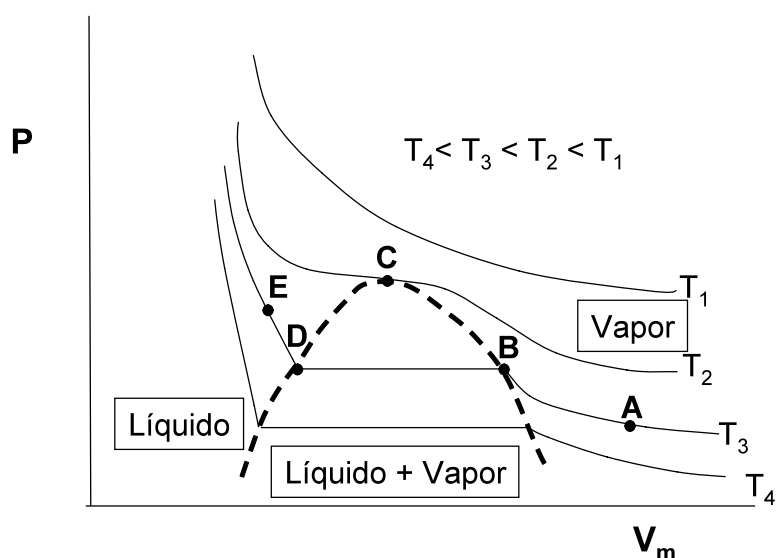


Otro fenómeno de los gases reales que pone de manifiesto la existencia de interacciones intermoleculares es la condensación. En un gas ideal si disminuimos el volumen manteniendo la temperatura constante, la presión aumenta continuamente de la forma:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m} \quad (63)$$

La curva trazada por la presión en función del volumen molar es una hipérbola (como la curva marcada a  $T_1$  en la siguiente figura). En un gas real (como ocurre en la isoterma que

pasa por el punto A), si la temperatura es suficientemente baja como para que las interacciones atractivas puedan manifestarse, al disminuir el volumen llega un momento que estas fuerzas atractivas provocan la condensación del gas. A partir de ese momento al reducir el volumen, la presión se mantiene constante a la presión de vapor, mientras quede gas para condensar (es lo que ocurre en el tramo de curva B→D). Si seguimos disminuyendo el volumen molar, la presión permanece constante e igual a la presión de vapor. Una vez condensado todo el gas (como por ejemplo en el punto E) una ligera disminución del volumen provoca un gran aumento de la presión debido a la incompresibilidad del líquido (las distancias intermoleculares son mucho menores y si las disminuimos aparecen rápidamente fuertes repulsiones).



Por encima de una determinada temperatura, denominada temperatura crítica ( $T_c$ ), la energía cinética de las moléculas es lo suficientemente alta como para vencer las interacciones atractivas que puedan aparecer entre ellas y el gas nunca condensa. Tenemos entonces lo que se denomina un fluido supercrítico. La temperatura crítica es pues propia de cada gas y tanto mayor cuanto más fuertes sean las interacciones atractivas tal y como se aprecia en la siguiente tabla.

Gas	$T_c$ (K)
Ne	44.4
Ar	150.9

CO <sub>2</sub>	304.2
H <sub>2</sub> O	647.1

El punto de coexistencia entre el líquido y el vapor a la temperatura crítica se denomina punto crítico, y viene caracterizado por el valor de las constantes críticas: temperatura, presión y volumen molar críticos ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_{m,c}$ ). Matemáticamente el punto crítico es un punto de inflexión en las isothermas PV, por lo que se define por las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \quad (64)$$

Si aplicamos estas condiciones a la ecuación de estado del gas podemos obtener las coordenadas del punto crítico. Así, para un gas que sigue la ecuación de van der Waals, las derivadas de la presión respecto al volumen molar, a temperatura constante son:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad (65)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \quad (66)$$

Aplicando las condiciones de punto crítico (ecuación 64) a las ecuaciones 65 y 66, nos queda

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m,c}^3} \quad (67)$$

$$\frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} = \frac{6a}{V_{m,c}^4} \quad (68)$$

Para obtener las constantes críticas ( $P_c$ ;  $T_c$ ;  $V_{m,c}$ ) nos hace falta otra ecuación, que es la ecuación de estado en esas condiciones:

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \quad (69)$$

Este conjunto de ecuaciones nos permiten obtener las constantes críticas:

$$V_{m,c} = 3b; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}; \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (70)$$

Tal y como habíamos adelantado para la temperatura crítica, las constantes críticas dependen de la intensidad de las interacciones que pueden establecerse entre las moléculas

que forman el gas. Estas relaciones pueden utilizarse también en sentido contrario. Conocido el punto crítico de un gas podemos obtener los valores de los parámetros que aparecen en la ecuación de estado.

Una de las aplicaciones de las constantes críticas es que pueden usarse para definir las variables reducidas:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (71)$$

Los gases cuyo comportamiento viene dado correctamente por ecuaciones que dependen de dos parámetros (como por ejemplo la de van der Waals) siguen la que se conoce como *ley de los estados correspondientes*, según la cual estos gases cumplen la misma ecuación de estado si se expresa en términos de las variables reducidas. Así por ejemplo, podemos expresar la ecuación de van der Waals introduciendo las variables reducidas. Despejando de su definición  $P=P_r P_c$ ,  $T=T_r T_c$  y  $V_m=V_{m,r} V_{m,c}$  en la ecuación de estado y sustituyendo los variables encontrados para las constantes críticas:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_{m,r} - 1} - \frac{3}{V_{m,r}^2} \quad (72)$$

Es decir, obtenemos una ecuación de estado donde no aparecen parámetros que dependan de la naturaleza del gas. La ecuación de estado obtenida en función de las variables reducidas sería por tanto una ecuación de estado ‘universal’, válida para todos los gases. Realmente este principio de estados correspondientes sólo se cumple de forma aproximada y refleja el hecho de que las fuerzas intermoleculares pueden expresarse en función de dos parámetros, al menos para moléculas apolares o poco polares. Los gases con moléculas sin momento dipolar o con dipolo pequeño son los que más se ajustan a este principio.

### 3.3. Aplicación de la Termodinámica Estadística a los Gases Reales

Las propiedades termodinámicas de todos los sistemas pueden calcularse a partir de la función de partición del sistema. En concreto, la ecuación de estado que proporciona la presión se puede relacionar con la función de partición a través de la relación:

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (73)$$

En un sistema real hemos visto cómo la función de partición puede escribirse a partir de la del correspondiente sistema ideal (las mismas moléculas pero sin interacciones entre ellas):

$$Q = Q_{\text{id}} \frac{Z_N}{V^N} \quad (74)$$

donde  $Z_N = \int \dots \int e^{-\beta V_{\text{int}}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)} d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N$  es la integral de configuración. A partir de esta relación cualquier propiedad, incluyendo la presión, puede obtenerse como la propiedad en el sistema ideal más una desviación de la idealidad:

$$\begin{aligned} P &= kT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{id}} Z_N / V^N}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{id}}}{\partial V} \right)_{T,N} + kT \left( \frac{\partial \ln Z_N / V^N}{\partial V} \right)_{T,N} = \\ &= \frac{NkT}{V} + kT \left( \frac{\partial \ln Z_N / V^N}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (75)$$

El cálculo de la integral de configuración y sus derivadas es muy complejo. En el caso de que el potencial de interacción pueda expresarse como la suma de interacciones entre pares de moléculas (aproximación de pares) y que la interacción de un par sea función únicamente de la distancia entre ellas, es decir, si el potencial de interacción puede

$$\text{escribirse como: } V_{\text{int}}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \sum_a^N \sum_{b>a}^N V_{\text{int}}(r_{ab})$$

entonces es posible hacer un desarrollo en serie de  $\ln\left(\frac{Z_N}{V^N}\right)$  con la densidad  $\left(\frac{N}{V}\right)$ :

$$\ln \frac{Z_N}{V^N} = \frac{N}{V} \cdot f(T) + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 N \cdot g(T) + \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V}\right)^3 N \cdot h(T) \dots \quad (76)$$

El desarrollo completo de esta expresión puede encontrarse en textos especializados (como por ejemplo ‘Termodinámica Estadística’ de Diaz-Peña). Cada uno de los términos representa la contribución a las propiedades termodinámicas de las interacciones entre dos moléculas, tres moléculas, ... En el caso de un gas, debido a su baja densidad, la importancia de estos términos es decreciente, por lo que suele ser suficiente, para muchas aplicaciones retener el primer término. En concreto, la función  $f(T)$  puede mostrarse que es igual a:

$$f(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 \left[ e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} - 1 \right] dr \quad (77)$$

Sustituyendo la expansión en serie del logaritmo de la integral de configuración en la ecuación de estado:

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{NkT}{V} + kT \left( \frac{\partial \ln Z_N / V^N}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} + kT \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{N}{V} N \cdot f(T) + \frac{1}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 N \cdot g(T) + \dots \right) \right]_{N,T} = \\
 &= kT \left( \frac{N}{V} \right) - kT \left( \frac{N}{V} \right)^2 f(T) - kT \left( \frac{N}{V} \right)^3 g(T) - \dots \\
 &= kT \left( \frac{N_A}{V_m} \right) - kT \left( \frac{N_A}{V_m} \right)^2 f(T) - kT \left( \frac{N_A}{V_m} \right)^3 g(T) - \dots = \\
 &= RT \frac{1}{V_m} - RT \frac{N_A}{V_m^2} f(T) - RT \frac{N_A^2}{V_m^3} g(T) - \dots
 \end{aligned}
 \tag{78}$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación de estado del virial, mostrando una serie en términos de potencias de  $1/V_m$ . Reagrupando términos podemos escribir:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 - \frac{N_A}{V_m} f(T) - \left( \frac{N_A}{V_m} \right)^2 g(T) - \dots
 \tag{79}$$

y comparando con la ecuación del virial truncada (ec. 62) nos queda :

$$B(T) = -N_A f(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr
 \tag{80}$$

Es decir, conociendo la expresión del potencial de interacción entre un par de moléculas, si éste es función sólo de la distancia y se cumple la aproximación de pares, podemos calcular el primer coeficiente del virial  $B(T)$  realizando la integral de la exponencial del potencial de interacción sobre todo el intervalo de valores posibles de la distancia intermolecular, es decir, entre cero e infinito (considerando que el tamaño del recipiente es muchísimo mayor que las dimensiones moleculares). La integral será más o menos complicada de resolver dependiendo de la función  $V_{\text{int}}(r)$  elegida para representar la interacción. En este caso, expresiones simplificadas son útiles para poder resolver la integral analíticamente.

Supongamos que queremos conocer cuál es el efecto de las repulsiones intermoleculares sobre la presión de un gas. En ese caso podríamos elegir un potencial de esferas rígidas para tratar estas interacciones. Este potencial viene dado por la función:

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases} \quad (81)$$

Así podemos calcular  $B(T)$  separando la integral entre cero e infinito en dos integrales, una entre cero y  $\sigma$  (donde el potencial es constante e igual a infinito) y otra entre  $\sigma$  y  $\infty$  (donde el potencial es constante e igual a cero):

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi N_A \int_0^{\infty} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr = \\ &= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma} r^2 \left[ 1 - e^{-\infty/kT} \right] dr + \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \left[ 1 - e^{-0/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \int_0^{\sigma} r^2 dr + 2\pi N_A \int_{\sigma}^{\infty} r^2 [1 - 1] dr = 2\pi N_A \left[ \frac{r^3}{3} \right]_0^{\sigma} = \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} \end{aligned} \quad (82)$$

Es interesante notar que el coeficiente del virial obtenido empelando el potencial de esferas rígidas (que sólo incorpora la parte repulsiva del potencial intermolecular) es independiente de la temperatura y positivo. Esto se puede explicar por la ausencia de interacciones atractivas. La energía cinética que puedan tener las moléculas (función de la temperatura) permite vencer las atracciones entre ellas, pero si éstas no se incorporan al tratamiento es lógico que la temperatura no tenga ningún efecto sobre las desviaciones de la idealidad. Por otra parte, el valor positivo es lógico recordando que cuando predomina el efecto de la interacción repulsiva la presión del gas real es mayor que la del ideal.

Si queremos incorporar al tratamiento las interacciones atractivas podemos hacerlo de forma sencilla a través del potencial de pozo cuadrado:

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_1 \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 \\ 0 & r > \sigma_2 \end{cases} \quad (83)$$

En este caso la integral puede realizarse con facilidad separándola en tres contribuciones:



$$\begin{aligned}
B(T) &= \\
&= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma_1} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma_2}^{\infty} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \right] = \\
&= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma_1} r^2 \left[ 1 - e^{-\infty/kT} \right] dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - e^{\epsilon/kT} \right] dr + \int_{\sigma_2}^{\infty} r^2 \left[ 1 - e^{0/kT} \right] dr \right] = \quad (84) \\
&= 2\pi N_A \left[ \frac{r^3}{3} \right]_0^{\sigma_1} + 2\pi N_A \left( 1 - e^{\epsilon/kT} \right) \left[ \frac{r^3}{3} \right]_{\sigma_1}^{\sigma_2} = \\
&= \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} + \frac{2\pi N_A \left( 1 - e^{\epsilon/kT} \right) \left( \sigma_2^3 - \sigma_1^3 \right)}{3}
\end{aligned}$$

En este caso, el coeficiente del virial obtenido es efectivamente función de la temperatura. La representación de esta función frente a la temperatura muestra un comportamiento muy similar al observado experimentalmente. A temperaturas bajas  $B(T)$  toma valores negativos (la presión del gas real es menor que la del ideal), mientras que a temperaturas altas  $B(T)$  toma valores positivos (la presión del gas real es mayor que la del ideal). Efectivamente si tomamos el límite:

$$kT \gg \epsilon \rightarrow e^{\left(\frac{+\epsilon}{kT}\right)} \approx 1 + \frac{\epsilon}{kT} \approx 1 \rightarrow B(T) \approx \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} \quad (85)$$

Es decir, si la energía térmica es suficientemente alta para que la atracción entre las moléculas no sea efectiva entonces  $B(T)$  es igual que el obtenido con un potencial de esferas rígidas (de hecho la parte repulsiva del potencial de pozo cuadrado es el mismo que en el de esferas rígidas).

Lógicamente, a medida que se usan potenciales más realistas (como el de Lennard-Jones) se obtiene resultado en mayor acuerdo con las observaciones experimentales. El único problema es la necesidad de resolver numéricamente la integral.

#### 4. Capacidad Calorífica de Sólidos Cristalinos

Uno de los más importantes logros iniciales de la Mecánica Cuántica consistió en explicar satisfactoriamente la variación de la capacidad calorífica de los sólidos cristalinos con la temperatura. Mientras que el principio de equipartición, es decir, la interpretación Clásica, predice que un sólido con  $N$  átomos debería de tener una capacidad calorífica constante e igual a  $3Nk$  experimentalmente se observa que la capacidad calorífica a temperaturas bajas se aproxima a cero y aumenta con  $T^3$  (ley de Debye) y sólo a temperaturas altas alcanza asintóticamente el valor  $3Nk$  (ley de Dulong y Petit). Como ya hemos dicho, es la Termodinámica Estadística la que nos permite obtener las propiedades macroscópicas a partir de los resultados de la Mecánica, en este caso Cuántica. En este apartado la vamos a utilizar para explicar, desde la interpretación cuántica del movimiento vibracional, las observaciones macroscópicas respecto de la capacidad calorífica de los sólidos.

Vamos a centrar nuestro estudio en lo sólidos más simples: aislantes (para poder ignorar la contribución de los electrones, los cuales son cumplen la estadística de Maxwell-Boltzmann) y que contengan un único átomo por posición cristalina (es decir sólidos como Ar(s), C(s), NaCl, ...). En estas condiciones podemos describir el sólido a estudiar como una gigantesca molécula ya que el movimiento de sus  $N$  átomos viene limitado por el hecho de que no se trasladan: sus posiciones promedio son fijas. El movimiento realizado por los átomos puede ser descrito como una vibración alrededor de esas posiciones. La capacidad calorífica a volumen constante puede calcularse como:

$$C_V = C_{V,tras} + C_{V,rot} + C_{V,vib} + C_{V,ele} \quad (86)$$

Siguiendo los argumentos anteriores podemos ignorar las contribuciones electrónicas (sólidos aislantes), traslacionales y rotacionales (el sólido es una gran molécula que podemos considerar en reposo excepto por el movimiento vibratorio de sus átomos alrededor de la posición de equilibrio). Así, nos queda únicamente la contribución vibracional a la capacidad calorífica. Esta podrá calcularse a partir de la contribución vibracional a la energía interna, para la cual necesitamos la función de partición vibracional del sistema:

$$C_{V,\text{vib}} = \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (87)$$

$$U_{\text{vib}} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Para calcular la función de partición vibracional hemos de tener en cuenta que en un sólido existirán  $3N-6$  modos de vibración o, teniendo en cuenta que  $N$  es un número muy grande, en muestras macroscópicas  $3N-6 \approx 3N$ . La aproximación habitual es considerar que estos modos son independientes o normales (y por lo tanto la energía vibracional es la suma de la energía de cada modo) y, además, que cada uno de ellos se puede considerar como un oscilador armónico. De esta manera:

$$E_{\text{vib}} \approx \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i \approx \sum_{i=1}^{3N} \nu_i h\nu_i \quad (88)$$

donde hemos tomado como cero de energía el nivel vibracional fundamental. De acuerdo con esta aproximación la función de partición vibracional será el producto de las funciones de partición de cada modo y cada una de ellas se obtendrá por la expresión deducida para el oscilador armónico:

$$Q_{\text{vib}} \approx \prod_{i=1}^{3N} q_i = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (89)$$

Con esta expresión de la función de partición podemos calcular la contribución a la energía interna y, a continuación, la capacidad calorífica:

$$U_{\text{vib}} = kT^2 \left[ \frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial T} \right]_{N,V} = kT^2 \left[ \frac{\partial \ln \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}}{\partial T} \right]_{N,V} = kT^2 \left[ \frac{\partial \sum_{i=1}^{3N} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}}{\partial T} \right]_{N,V} =$$

$$= kT^2 \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \sum_{i=1}^{3N} \frac{\frac{h\nu_i}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)} = \sum_{i=1}^{3N} u_{\text{vib},i}$$

Es decir, la contribución vibracional a la energía interna puede expresarse como la suma de las contribuciones de cada uno de los modos normales ( $u_{\text{vib},i}$ ) y cada una de ellas se

calcula con la expresión que habíamos deducido para el oscilador armónico unidimensional. Para la capacidad calorífica ocurrirá lo mismo, se podrá expresar como la suma de contribuciones de  $3N$  osciladores armónicos:

$$C_{V,\text{vib}} = \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial \sum_{i=1}^{3N} u_{\text{vib},i}}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial u_{\text{vib},i}}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_{i=1}^{3N} c_{V,\text{vib},i}$$

$$c_{V,\text{vib},i} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{h\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)} \right)_{N,V} = k \frac{\left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2}$$
(91)

Es decir, la capacidad calorífica del sólido, bajo la aproximación de modos normales armónicos, puede calcularse como:

$$C_{V,\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N} c_{V,\text{vib},i} = \sum_{i=1}^{3N} k \frac{\left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2}$$
(92)

El problema con esta expresión surge en el número extraordinariamente grande de frecuencias de vibración que hay en una muestra macroscópica de sólido. Si el número  $N$  de átomos que estamos considerando es del orden de un mol, el número de frecuencias a considerar será del orden de  $10^{24}$ . Un espectro vibracional de un sólido no permite identificar un conjunto de frecuencias fundamentales de vibración de cada uno de los modos. Al ser el número tan alto, podemos considerar que de hecho las frecuencias se comportan como una variable continua, la cual podemos caracterizar por su función de distribución. Es decir, en lugar de identificar las  $3N$  frecuencias, la información que podemos obtener experimentalmente es la probabilidad de que un modo de vibración del sólido presente una frecuencia de vibración entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ :

$$dp_\nu = g(\nu)d\nu$$
(93)

donde  $g(\nu)$  es la función de distribución de las frecuencias de vibración del sólido y como tal está normalizada ( $\int_{\nu} g(\nu)d\nu = 1$ ). Conocida esta función podemos obtener cualquier

propiedad promedio que dependa de las frecuencias:

$$\langle X(\nu) \rangle = \int_{\mathcal{V}_\nu} X(\nu) dp_\nu = \int_{\mathcal{V}_\nu} X(\nu) g(\nu) d\nu \quad (94)$$

Así, la contribución promedio de un modo de vibración a la capacidad calorífica sería:

$$\langle c_{\nu, \text{vib}} \rangle = \int_{\mathcal{V}_\nu} k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} g(\nu) d\nu \quad (95)$$

Y, conocida la contribución media de cada modo, la capacidad calorífica total es la suma de cada modo, o lo que es lo mismo, la contribución media multiplicada por el número de modos:

$$C_{\nu, \text{vib}} = 3N \langle c_{\nu, \text{vib}} \rangle = 3Nk \int_{\mathcal{V}_\nu} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} g(\nu) d\nu \quad (96)$$

Para resolver el problema nos queda saber cómo es la función  $g(\nu)$ . En 1907 Einstein utilizó un modelo muy simple, según el cual todos los modos oscilaban con la misma frecuencia  $\nu_E$ . O lo que es lo mismo, la función de distribución de las frecuencias es:

$$g(\nu) = \begin{cases} 0 & \nu \neq \nu_E \\ 1 & \nu = \nu_E \end{cases} \quad (97)$$

Evidentemente se trata de un modelo excesivamente simplificado, pero el objetivo de Einstein era mostrar que la clave para entender el comportamiento de la capacidad calorífica de los sólidos se encontraba en el carácter cuantificado de los niveles de energía vibracional y que el problema de la función de distribución de las frecuencias era de menor importancia para este objetivo. Utilizando esta función de distribución de frecuencias el cálculo de la integral necesario para evaluar la capacidad calorífica es muy simple, ya que el integrando es nulo excepto cuando la frecuencia toma el valor  $\nu_E$ .

$$C_{\nu, \text{vib}} = 3Nk \frac{\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1\right)^2} \quad (98)$$

En este tratamiento el valor de  $\nu_E$  se usa como parámetro ajustable de forma que la ecuación anterior reproduzca lo mejor posible el comportamiento experimental. Para comprobar si la ecuación obtenida reproduce o no el comportamiento experimental podemos tomar los límites correspondientes a muy altas y muy bajas temperaturas

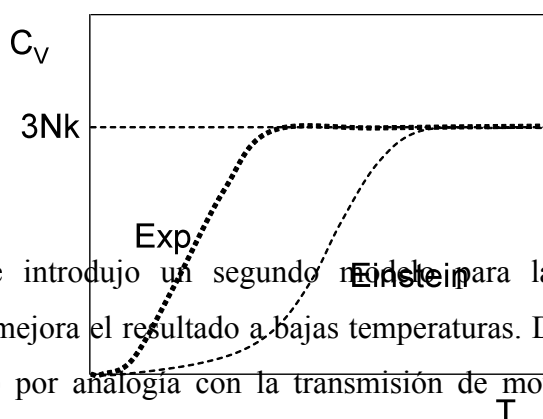
• Si  $T \rightarrow \infty$   $e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu_E}{kT}$

$$C_{V,\text{vib}} \approx 3Nk \left( \frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{1 + \frac{h\nu_E}{kT}}{\left( 1 + \frac{h\nu_E}{kT} - 1 \right)^2} = 3Nk \left( 1 + \frac{h\nu_E}{kT} \right) \approx 3Nk \quad (99)$$

• Si  $T \rightarrow 0$   $e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \gg 1$

$$C_{V,\text{vib}} \approx 3Nk \left( \frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{1}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}}} \propto T^{-2} e^{-\frac{h\nu_E}{kT}} \quad (100)$$

Es decir, la expresión encontrada cumple con la ley de Dulong y Petit y tiende a cero a temperaturas bajas. Sin embargo, no sigue la ley de Debye que indica que la dependencia con la temperatura, a temperaturas bajas, debe ser con  $T^3$ . Tal y como muestra cualitativamente la siguiente figura, la expresión de Einstein de la capacidad calorífica presenta un aumento más moderado con la temperatura que el observado experimentalmente.



En 1912 Debye introdujo un segundo modelo para la función de distribución de frecuencias que mejora el resultado a bajas temperaturas. Debye introdujo una función de distribución  $g(\nu)$  por analogía con la transmisión de movimientos elásticos en medios continuos (por ejemplo el sonido en el aire). En estos casos, la función de distribución de

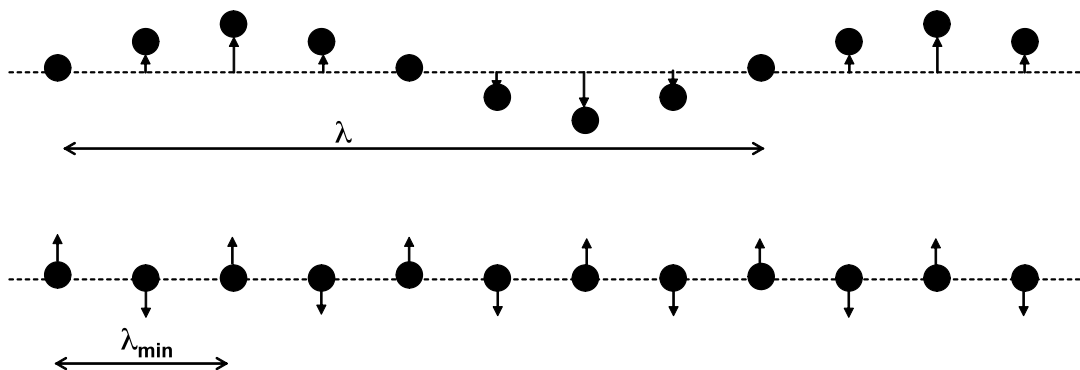
las frecuencias fundamentales de los modos de vibración sigue una distribución de tipo cuadrática:

$$g(\nu) = A\nu^2 \quad (101)$$

La diferencia fundamental es que un sólido cristalino no puede considerarse como un medio continuo debido a que está formado por átomos que ocupan posiciones definidas de la red cristalina. Por este motivo es necesario considerar que la distribución anterior tiene un límite superior: sólo pueden transmitirse en un sólido vibraciones cuya frecuencia no supere un valor máximo  $\nu_{\max}$ . Consideremos la transmisión de un movimiento en el interior de un sólido con una cierta longitud de onda, tal y como muestra la siguiente figura. Podemos ir haciendo cada vez más pequeña la longitud de onda del movimiento vibracional pero llegando a un límite inferior marcado por la distancia entre los átomos. Efectivamente, el movimiento de menor longitud de onda ( $\lambda_{\min}$ ) será aquel en que un átomo y el siguiente se encuentran en fases opuestas. Lógicamente, si existe una longitud de onda mínima, existirá una frecuencia máxima:

$$\nu_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad (102)$$

siendo  $c$  la velocidad de propagación de la luz.



La constante  $A$  que aparece en la función de distribución puede obtenerse de la condición de normalización:

$$\int_{\nu_v} g(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_{\max}} A\nu^2 d\nu = 1 \quad (103)$$

Así, en el modelo de Debye la capacidad calorífica viene dada por la expresión

$$C_{V,\text{vib}} = 3Nk \int_0^{\nu_{\text{max}}} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} A\nu^2 d\nu \quad (104)$$

Esta integral tiene que resolverse numéricamente. Sin embargo, podemos comprobar si cumple con las condiciones límites establecidas por las leyes de Dulong y Petit a temperaturas altas y de Debye a temperaturas bajas:

- Si  $T \rightarrow \infty$   $e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu_E}{kT}$

$$C_{V,\text{vib}} \approx 3Nk \int_0^{\nu_{\text{max}}} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(1 + \frac{h\nu}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{h\nu}{kT} - 1\right)^2} A\nu^2 d\nu \approx 3Nk \int_0^{\nu_{\text{max}}} \left(1 + \frac{h\nu}{kT}\right) A\nu^2 d\nu \approx \quad (105)$$

$$\approx 3Nk \int_0^{\nu_{\text{max}}} A\nu^2 d\nu = 3Nk$$

- Si  $T \rightarrow 0$

Haciendo un cambio de variable  $x = \frac{h\nu}{kT}$ , podemos escribir la integral como:

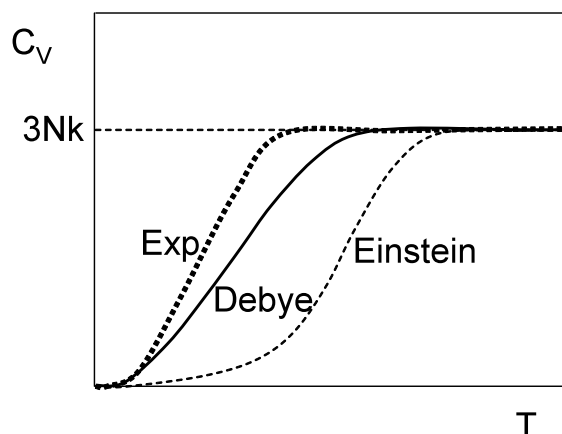
$$C_{V,\text{vib}} = 3Nk \int_0^{x_{\text{max}}} CT^3 \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (106)$$

donde  $x_{\text{max}} = \frac{h\nu_{\text{max}}}{kT}$ . Si  $T \rightarrow 0$  este límite puede substituirse por  $\infty$ , con lo que la integral toma un valor definido independiente de la temperatura.

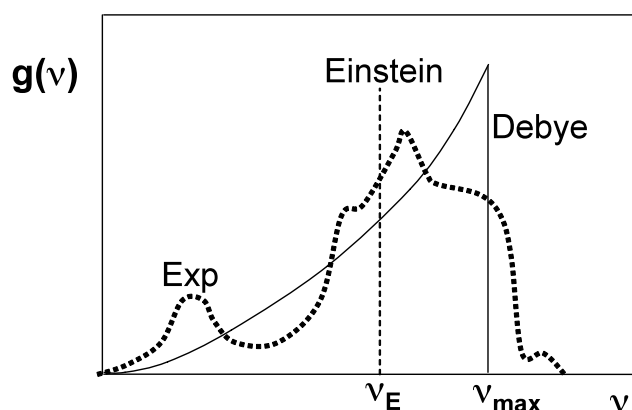
$$C_{V,\text{vib}} \approx 3NkCT^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = C'T^3 \quad (107)$$

El modelo de Debye se comporta bien tanto a alta como a baja temperatura. Una representación de la capacidad calorífica obtenida por este modelo y el de Einstein frente al comportamiento experimental muestra la clara mejora obtenida.





Lógicamente, modelos más realistas de la función de distribución, o incluso derivados de los espectros experimentales, permiten obtener acuerdos mejores entre teoría y experiencia. La siguiente figura pretende mostrar de forma cualitativa la diferencia entre las funciones de distribución de Einstein, de Debye y experimental.



## 5. El estado líquido

El estudio de los líquidos presenta grandes dificultades tanto desde el punto de vista físico como matemático. La causa principal es la falta de un modelo estructural simple que nos sirva de punto de partida en el estudio. En los gases las interacciones entre las moléculas

son muy débiles y en el límite en que éstas sean nulas podemos describir el gas como un conjunto de partículas no interactuantes (modelo del gas ideal) que se distribuyen homogéneamente en el recipiente que las contiene. En los sólidos las moléculas están distribuidas de una forma muy regular, de tal forma que presentan una estructura muy definida. En un sólido cristalino a temperaturas suficientemente bajas podemos considerar que las moléculas están situadas en la retícula del cristal ocupando posiciones prácticamente fijas. Desde un punto de vista energético podemos considerar que en un gas las moléculas tienen una energía cinética mucho mayor que la energía potencial debida a la interacción entre ellas, mientras que en un sólido esta relación se invierte.

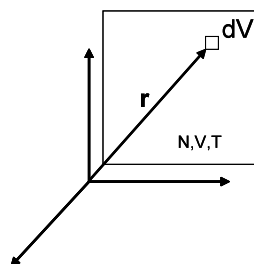
En los líquidos las moléculas no están tan ordenadas como en un sólido pero tampoco están totalmente desordenadas como en un gas. Por otro lado la interacción entre las moléculas de un líquido no es tan débil como en los gases ni tan fuerte como en los sólidos. Esta situación intermedia es la que dificulta el estudio de los líquidos, pero también ha servido como punto de partida para generar dos estrategias distintas para su estudio: i) considerar el líquido como un gas con interacciones fuertes; ii) considerar el líquido como un sólido más desordenado. Dentro de la primera categoría podrían encuadrarse aquellos métodos basados en ecuaciones de estado que usan expansiones del virial, mientras que las teorías de celdas y de huecos pertenecerían a la segunda categoría. En el primer caso, expansiones de tipo virial tienen problemas de convergencia en los líquidos dado los altos valores de la densidad (y por tanto de  $1/V_m$ ). En la teoría de celdas se imagina que el volumen ocupado por el líquido está dividido en un retículo de celdas, con una molécula en cada celda. Se supone que el movimiento de cada molécula, dentro de su celda y en el campo creado por sus vecinas, es independiente del movimiento de las restantes moléculas. Esto recuerda el modelo de Einstein para un cristal. Las teorías de huecos son refinamientos a las teorías de celdas donde el número de moléculas por celda es variable, pudiendo ser también cero (hueco).

Las anteriores estrategias sólo han permitido dar una visión cualitativa de los líquidos. Las teorías más modernas hacen uso del concepto de función de correlación para estudiar los líquidos. Así en el resto del apartado estudiaremos los líquidos bajo esta perspectiva. En

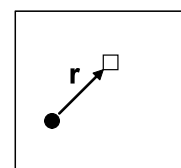
primer lugar introduciremos el concepto de función de correlación entre pares de moléculas  $g(r)$ , analizaremos su significado y propiedades. A continuación veremos la relación de la función  $g(r)$  con las funciones termodinámicas para terminar con el análisis del origen de la estructura de los líquidos.

### 5. 1. Función de distribución radial $g(r)$

Consideremos un sistema con  $N$  partículas y un volumen  $V$ . Calculemos la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  en un elemento de volumen  $dV$  del sistema centrado en un punto determinado respecto a un sistema de referencia fijo. Para ello obtendremos el número de partículas  $dN$  que hay dentro del elemento de volumen en un instante determinado. Consideraremos que una partícula está en el elemento de volumen  $dV$  si su centro lo está. Repitamos la operación a diferentes tiempos y calculemos el valor medio:  $\rho(\mathbf{r}) = \langle dN/dV \rangle$ . En el caso de un líquido o un gas se obtiene el mismo valor de  $\rho(\mathbf{r})$  para cualquier punto del sistema y éste es igual al de la densidad microscópica  $\rho(\mathbf{r}) = N/V$ .

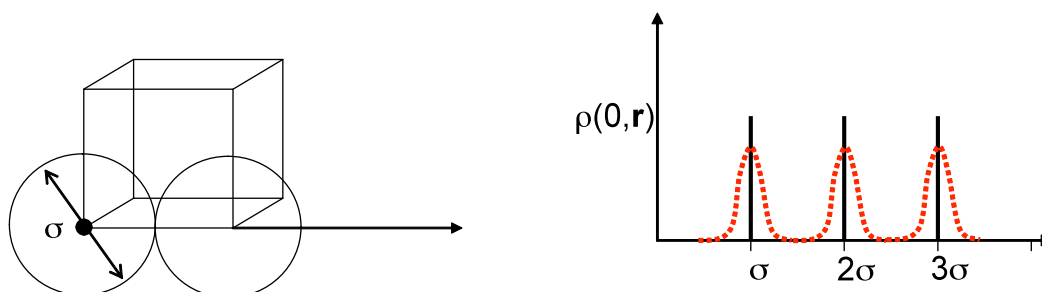


Ahora repetiremos el cálculo de la densidad pero situando el origen de nuestro sistema de referencia sobre una partícula determinada del sistema. Cuando esta partícula se desplaza en el interior del sistema (como ocurre en el caso de los líquidos y de los gases) el sistema de referencia también lo hace. De esta forma lo que vamos a determinar es la densidad que siente una partícula cualquiera del sistema, reflejando la distribución del resto de partículas alrededor de una dada. A esta densidad local alrededor de una partícula la denominaremos como  $\rho(0, \mathbf{r})$ .



En un hipotético sólido cristalino, donde los átomos no se moviesen en absoluto, observaríamos que  $\rho(0, \mathbf{r})$  variaría dependiendo de la dirección escogida y la distancia al

átomo de referencia. En el caso concreto del Polonio metálico, que cristaliza en sistema cúbico simple, y suponiendo que los átomos no se mueven en absoluto la densidad local alrededor de un átomo determinado, siguiendo la dirección dada por la arista del cubo unidad tendría la forma que aparece en la siguiente figura (en líneas negras).

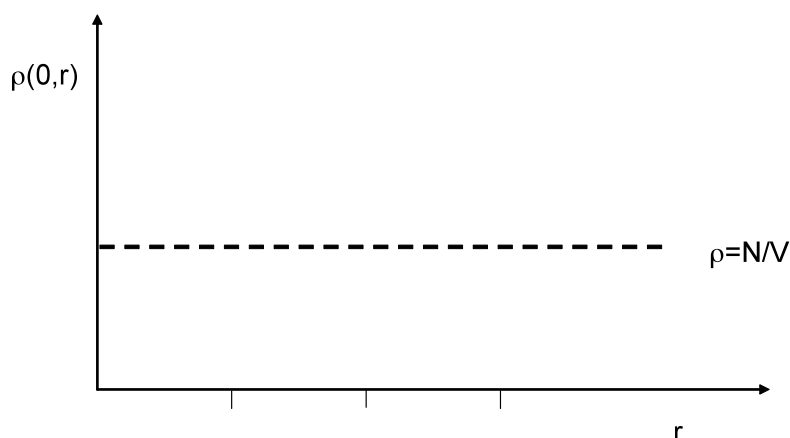


Si los átomos estuvieran en un hipotético reposo absoluto la densidad a medida que nos desplazamos desde el átomo de referencia sería cero hasta llegar a una distancia  $r=\sigma$  (arista del cubo unidad y que sería, en un modelo de esferas rígidas, equivalente al diámetro atómico). Si seguimos la dirección marcada por la arista, la densidad sería de nuevo cero hasta llegar a  $r=2\sigma$ . Evidentemente, los átomos de un cristal no están en reposo absoluto ya que éstos pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio incluso a cero Kelvin (vibración de punto cero) por lo que la verdadera función densidad local sería más parecida a la línea roja que aparece en la misma figura. Recordemos que la densidad es un valor promedio por lo que un valor más alto indica una mayor probabilidad de encontrar un átomo a esa distancia del de referencia. Un valor cero indica una probabilidad nula. En nuestro caso la probabilidad se anula entre  $\sigma$  y  $2\sigma$ , lo que indica que en ningún momento es posible encontrar un átomo en una posición intermedia, o dicho con otras palabras, que en el sólido no se producen intercambios entre las posiciones que ocupan los átomos en la red cristalina. Esa posibilidad de intercambio es justamente una de las características diferenciales entre sólidos y fluidos (gases y líquidos).

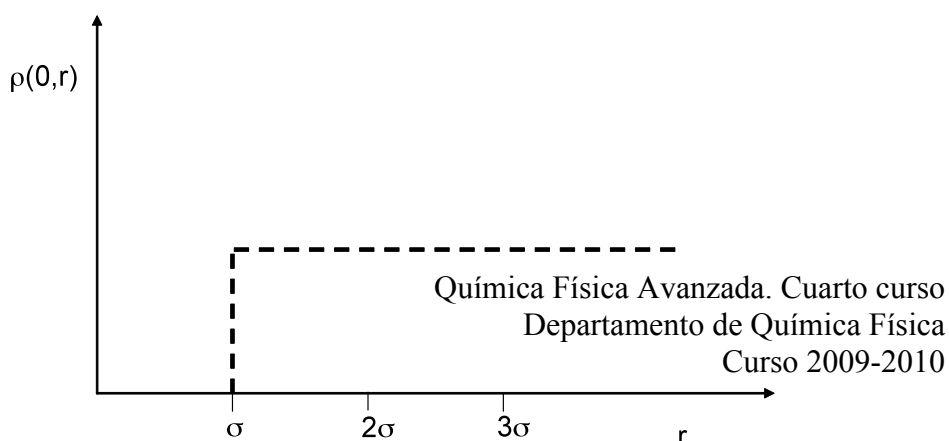
Precisamente en el caso de fluidos podemos simplificar la descripción de la densidad local alrededor de una de las partículas. Como hemos visto, el potencial de interacción intermolecular en el caso en el que las moléculas puedan girar libremente pasa a ser una función sólo de la distancia entre las moléculas. Así, también la densidad local se podrá

expresar como una función únicamente de la distancia  $\rho(0,r)$ . Ya hemos aclarado que en el caso de moléculas complejas el potencial no puede realmente ser expresado en función de la distancia entre los centros moleculares, pero en ese caso es posible mantener una descripción similar tomando las distancias entre los átomos que forman cada una de las moléculas que interaccionan. De la misma manera, en caso de ser necesario, podremos definir densidades locales para cada pareja posible de los átomos que forman las moléculas del fluido ( $\rho_{\alpha\beta}(0,\mathbf{r})$ ).

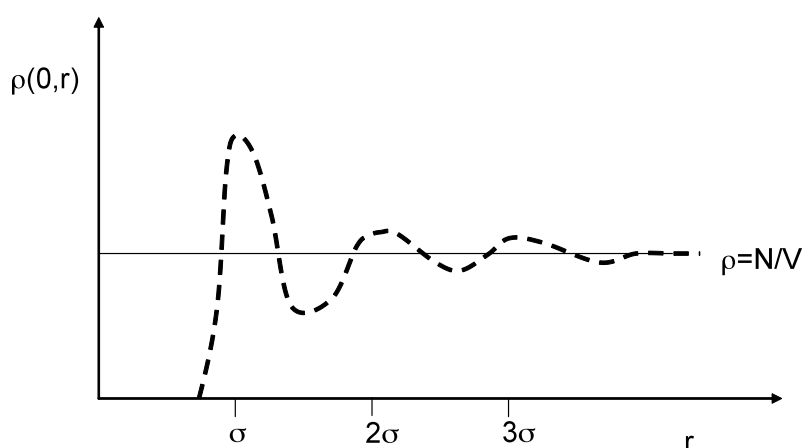
En el caso de un gas ideal, las moléculas se mueven de forma independiente y se distribuyen al azar, ocupando por igual todo el volumen disponible para el gas. Se trata de un gas formado por moléculas puntuales no interactuantes y por lo tanto no hay ninguna distancia a la que sea más o menos probable encontrar separadas un par de moléculas. La función densidad local es constante e igual a la densidad macroscópica.



¿Qué ocurre si tenemos un gas de esferas rígidas a muy baja densidad? La densidad local debe ser cero a una distancia menor al diámetro de la esfera rígida. Es imposible encontrar dos centros moleculares a  $r < \sigma$  ya que ello implicaría una energía potencial infinita. En este caso la densidad local alrededor de una molécula del gas en función de la distancia tendría la forma que aparece en la siguiente figura.



Consideremos un líquido simple, es decir, formado por partículas con simetría esférica, como pueden ser los líquidos atómicos : Ar, Na, Cs. Determinemos  $\rho(0,r)$ . Se puede observar que a distancias grandes el comportamiento es como el de un gas ideal  $\rho(0,r)=N/V$  y a distancias cortas recuerda a un sólido con máximos y mínimos. Por eso se dice que los líquidos presentan una estructura de corto alcance. La densidad local presenta una estructura característica en picos situados a múltiplos del diámetro molecular (en el caso de moléculas interactuando de acuerdo con un potencial de Lennard-Jones  $\sigma$  sería la distancia a la que el potencial se anula y por debajo de la cual la energía de interacción aumenta rápidamente dando lugar a una fuerte repulsión).

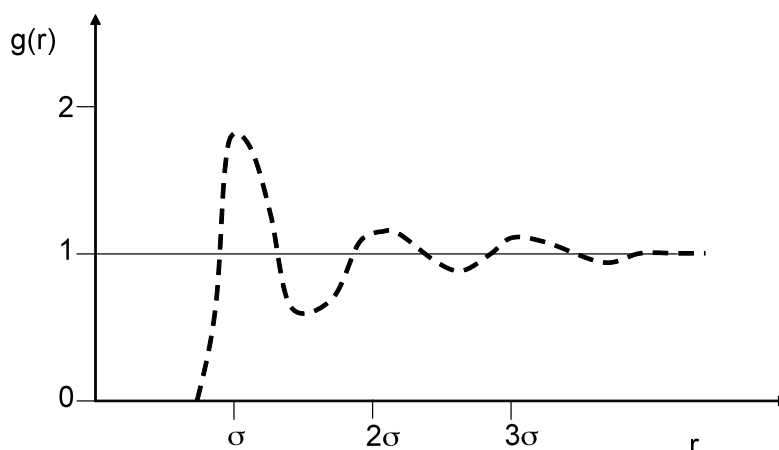


Una vez introducida la densidad local, podemos definir la función de distribución radial  $g(r)$  una densidad local normalizada., dividiendo la densidad local por la macroscópica:

$$g(r) = \frac{\rho(0,r)}{\rho} \quad (108)$$

$g(r)$  también se denomina función de correlación de pares o función de distribución de pares. La representación de la función de distribución radial es por tanto equivalente a la

de la densidad local, excepto en la escala de las ordenadas, tal y como aparece en la siguiente figura.



De acuerdo con su definición la función de distribución radial puede tomar cualquier valor entre cero e infinito:

- $g(r)$  tiende a 1 a distancias grandes de nuestra molécula central cuando la densidad local es igual a la densidad macroscópica.
- $g(r)$  vale 0 cuando la densidad local vale cero e indica que a esa distancia no es posible encontrar otras moléculas.
- $g(r)$  es mayor de 1 cuando la densidad local es mayor que la macroscópica e indica que la probabilidad de encontrar otras moléculas a esa distancia de nuestra molécula central es mayor que la que correspondería en un simple reparto de las  $N$  moléculas en el volumen  $V$  que ocupa nuestro sistema.
- $g(r)$  es menor de 1 cuando la densidad local es menor que la macroscópica e indica que la probabilidad de encontrar otras moléculas a esa distancia de nuestra molécula central es menor que la que correspondería en un simple reparto de las  $N$  moléculas en el volumen  $V$  que ocupa nuestro sistema.

La función de distribución radial puede ser obtenida experimentalmente mediante técnicas de difracción de rayos X o de neutrones. La ventaja de la segunda técnica respecto de la primera es la de hacer ‘visibles’ a los átomos de hidrógeno.

### 5.2. Interpretación molecular de la función de distribución radial y análisis de ejemplos en líquidos

La función de distribución radial está directamente relacionada con la probabilidad de encontrar otras moléculas en función de la distancia a una molécula cualquiera tomada como referencia. Como esta variable puede considerarse como continua en sistemas macroscópicos, podemos expresar esta probabilidad utilizando el concepto de densidad de probabilidad o función de distribución. Así, la probabilidad de encontrar una molécula entre  $r$  y  $r+dr$  de otra dada puede obtenerse como el cociente entre el número de moléculas que hay a en ese intervalo y el número total:

$$dp_r = \frac{dN_r}{N} \quad (109)$$

El número de moléculas situadas entre  $r$  y  $r+dr$  se puede calcular como el producto de la densidad a esa distancia ( $\rho(0,r)$ ) y el elemento de volumen correspondiente  $dV$ . Este volumen sería el comprendido entre dos esferas, una de radio  $r+dr$  y otra de radio  $r$ , es decir  $4\pi r^2 dr$ :

$$dp_r = \frac{\rho(0,r)}{N} dV = \frac{\rho g(r)}{N} 4\pi r^2 dr \quad (110)$$

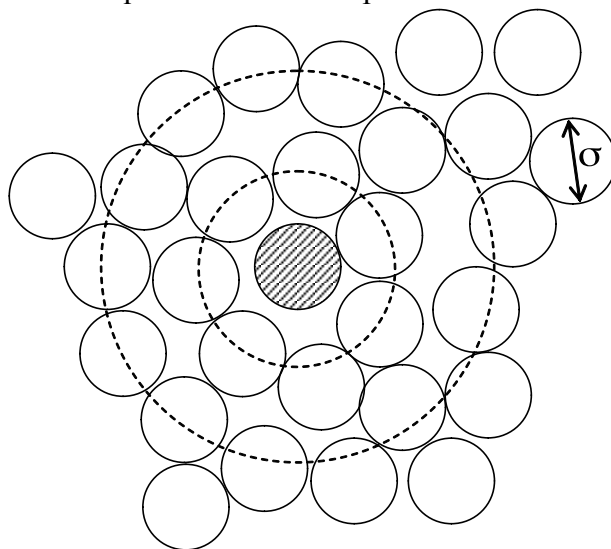
Teniendo en cuenta la definición de función de distribución ( $dp_r = f(r)dr$ ) podemos comprobar que la función de distribución radial está íntimamente relacionada con la función de distribución, o lo que es lo mismo la densidad de probabilidad de encontrar moléculas a una determinada distancia de otra:

$$f(r) = \frac{4\pi\rho}{N} r^2 g(r) \quad (111)$$

A medida que nos alejamos de nuestra molécula central, el elemento de volumen comprendido entre  $r$  y  $r+dr$  aumenta de forma cuadrática (el término  $r^2$ ) por lo que lógicamente aumenta también el número de moléculas que pueden encontrarse a esta distancia. La función de distribución radial elimina esta dependencia al definirse como una densidad (moléculas por unidad de volumen) y por tanto aumentará o disminuirá en función únicamente de las posibles interacciones que puedan establecerse con nuestra molécula de referencia y el resto de las que forman nuestro sistema, tal y como analizaremos más adelante.



A partir de estas consideraciones podemos entender la forma de la función de distribución radial de un líquido simple que presentábamos en la figura anterior. Consideremos qué ocurre en un líquido formado por moléculas esféricas y que en un momento dado puede presentar una configuración instantánea tal y como la que aparece en la siguiente figura. Hemos de recordar que la función de distribución radial corresponde a una situación promedio y por lo tanto a la hora de analizarla hemos de considerar un conjunto de configuraciones sobre las que efectuamos un promedio estadístico.

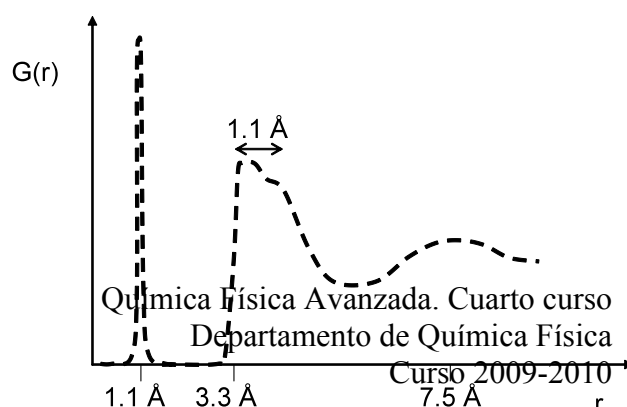
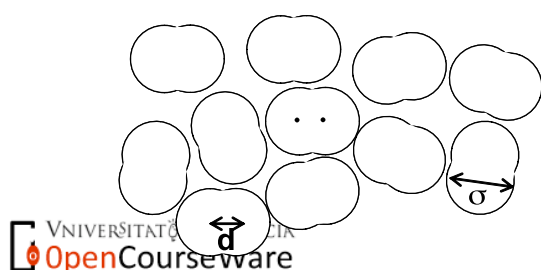


Nos situamos en una molécula cualquiera y comenzamos a desplazarnos a distancias crecientes respecto de ella. En nuestro caso la molécula tomada de referencia (una cualquiera pues todas son equivalentes en el interior de un fluido formado por un único tipo de moléculas) aparece en el centro de la figura destacada respecto de las demás. Como hemos visto al analizar los potenciales de interacción si intentamos acercarnos demasiado dos moléculas la energía potencial crece rápidamente apareciendo una fuerza repulsiva entre ellas. Esta distancia es la que define el diámetro molecular,  $\sigma$ , el espacio que una molécula ocupa y que resulta impenetrable para otras. Así, hasta que no nos movemos a una distancia  $r \geq \sigma$  resulta muy improbable encontrar el centro de otra molécula y la función de distribución radial vale cero. Cuando  $r = \sigma$  nos encontramos con otras moléculas que definen la primera capa de solvatación de nuestra molécula central. La función de distribución radial  $g(r)$  crece y aparece el primer pico. Las moléculas que

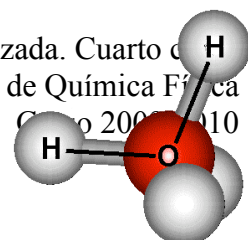
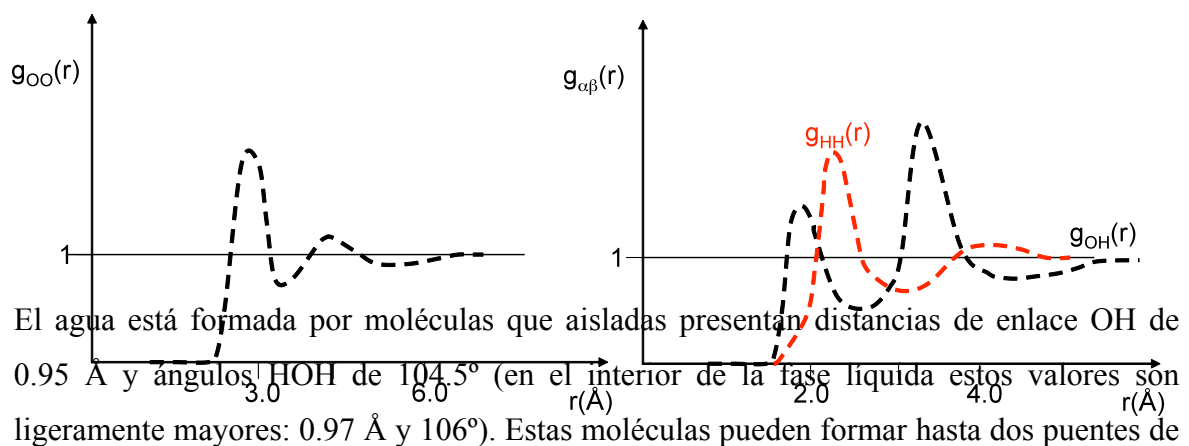
forman esta primera capa de solvatación definen a su vez un espacio inaccesible a otras y por lo tanto cuando vamos a distancias mayores de nuestra molécula central disminuye rápidamente el número de moléculas y la función de distribución radial cae. A continuación aumenta hasta llegar a una distancia  $r \approx 2\sigma$  en la que encontraríamos las moléculas que forman la segunda capa de solvatación de nuestra molécula central (y que formarían parte de la primera capa de solvatación de aquellas molécula situadas a una distancia  $r \approx \sigma$  de nuestra molécula central). De nuevo tendríamos un descenso de la función de distribución a distancias mayores y un nuevo aumento a  $r \approx 3\sigma$ . Como hemos dicho, esta imagen representa sólo una de las posibles configuraciones de nuestro sistema. Nuestra referencia está situada en la molécula central y por tanto ésta la podemos considerar en reposo, pero el resto de moléculas está moviéndose constantemente. El efecto desordenador del movimiento molecular se va amplificando a medida que nos alejamos de la molécula central (la primera capa se mueve, la segunda capa se mueve respecto a la primera, y así sucesivamente) y por ello la estructura de picos va desapareciendo hasta que a distancias suficientemente grandes la función de distribución radial toma un valor uniforme igual a la unidad. Este mismo movimiento molecular explica que la función de distribución no se anule entre la primera y la segunda capas de solvatación. Hay que pensar que existen configuraciones en las que moléculas de la primera capa pueden estar alejándose de la molécula central y son sustituidas por otras de la segunda capa. Es decir, la probabilidad de encontrar moléculas a distancias  $\sigma \leq r \leq 2\sigma$  no es nula debido al intercambio de moléculas entre las capas de solvatación.

Una situación algo más compleja aparece en el caso de los líquidos poliatómicos, es decir, aquéllos cuyas moléculas contienen más de un átomo. Consideremos el caso del nitrógeno líquido ( $N_2(l)$ ). Para los líquidos poliatómicos se suele distinguir entre la función de distribución radial ( $g(r)$ ) que considera únicamente la distribución de los átomos de otras moléculas con respecto a nuestro átomo de referencia y la función de distribución de pares ( $G(r)$ ) que tiene en cuenta también la contribución intramolecular, es decir, también cómo se sitúan los otros átomos de la misma molécula. En la siguiente figura se ilustra una posible configuración del nitrógeno líquido junto con la función de distribución de pares. Si tomamos como referencia uno de los átomos de nitrógeno de una molécula cualquiera

(por ejemplo uno de la molécula central que tiene señalados las posiciones de los núcleos de nitrógeno) el átomo más cercano que encontramos es el que forma enlace con él. Este átomo se encuentra en promedio a una distancia de 1.1 Å. Esto da lugar al primer pico de la función de distribución de pares. Es un pico estrecho ya que el átomo se encuentra unido a nuestra referencia por enlace y sólo puede desplazarse de su posición como consecuencia del movimiento de vibración. La función  $G(r)$  se anula después, indicando que no es posible encontrar otros átomos de nitrógeno hasta llegar a una distancia de aproximadamente 3.3 Å. Este hecho se debe a que no se produce ningún intercambio entre el átomo de nitrógeno enlazado con otros átomos provenientes de otras moléculas. Evidentemente este fenómeno requeriría la rotura de los enlaces N-N de dos moléculas y es por tanto un suceso prácticamente imposible. El segundo pico que aparece en la función  $G(r)$  es por tanto el que refleja la primera capa de solvatación. Este pico que aparece a 3.3 Å corresponde al contacto de nuestro átomo de referencia con otros átomos de otra molécula. Este valor refleja aproximadamente el valor del diámetro del átomo de nitrógeno. Este segundo pico va acompañado por un hombro que parece a una distancia 1.1 Å mayor, debido al átomo de nitrógeno unido a aquél que forma la primera capa de solvatación. Las posibles distintas orientaciones de este átomo con respecto al de referencia contribuyen a que este pico aparezca como un hombro y no como un pico estrecho y bien definido. En este caso la segunda capa de solvatación aparecerá sumando de nuevo diámetro molecular (3.3 Å) a esta distancia y por tanto debería aparecer a  $3.3 + 1.1 + 3.3 = 7.7$  Å aproximadamente, como efectivamente recoge la función de distribución de pares.



Como último caso a analizar vamos a considerar un líquido poliatómico formado por átomos de distinta naturaleza. En concreto, debido a su importancia, vamos a analizar la función de distribución radial del agua líquida. En este caso existen dos tipos de átomos, hidrógeno y oxígeno. Situándonos sobre uno de ellos ( $\alpha$ ) podemos observar la distribución de los otros a su alrededor, bien sean del mismo tipo ( $\alpha$ ) o de otro ( $\beta$ ). De esta forma podemos construir hasta tres tipos distintos de funciones de distribución radial para el agua:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  (equivalente a la  $g_{HO}(r)$ ) y  $g_{HH}(r)$ . Estas funciones de distribución radial para el agua líquida a 25°C aparecen cualitativamente dibujadas en la siguiente figura. La función  $g_{OO}(r)$  muestra claramente dos picos. Lo sorprendente es la situación del segundo pico respecto al primero. Efectivamente, si conforme a lo analizado hasta ahora tomamos la posición del primer pico (2.8 Å) como una estimación del diámetro molecular, el segundo pico debería aparecer al doble de este valor ( $r \approx 2\sigma = 5.6$  Å) ya que las moléculas de la segunda capa no deberían solaparse con las de la primera. Sin embargo, la función de distribución muestra un segundo pico a un valor sensiblemente menor (aproximadamente 4.5 Å): ¿Cómo podemos explicar este fenómeno?. Para ello tenemos que recurrir a las especiales características de la molécula de agua.



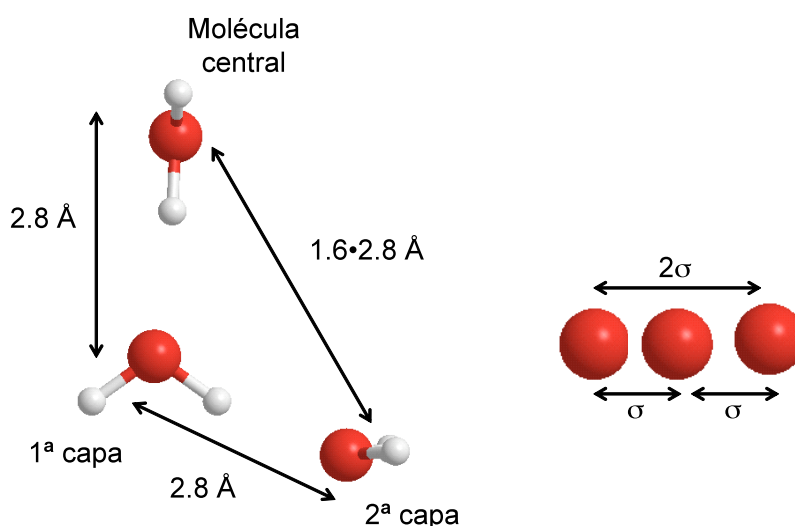
hidrógeno actuando como donantes y otros dos actuando como aceptores. Efectivamente el átomo de oxígeno dispone de dos pares de electrones solitarios con los que pueden formarse puentes con átomos de hidrógeno de moléculas vecinas. Así pues, en el interior del agua líquida cada molécula de agua forma cuatro puentes de hidrógeno, alcanzando una coordinación de tipo tetraédrica:

La primera confirmación de este modelo de coordinación para las moléculas de agua en el interior de agua líquida la podemos obtener mediante el cálculo del número de coordinación a partir de la función de distribución radial  $g_{OO}(r)$ . Efectivamente, podemos obtener el número de oxígenos de otras moléculas de agua que hay en la primera capa de solvatación de una dada sumando todas las moléculas que se encuentran en la primera capa, es decir, todas aquellas que aparecen a una distancia menor de un valor dado. Esta distancia de corte para definir la primera capa la tomaremos del primer mínimo de la función de distribución radial, el que aparece entre el primer y segundo picos y lo llamaremos  $r_m$ . Así, teniendo en cuenta que el número de moléculas lo estamos tratando como variable continua, el número de coordinación ( $N_C$ ) se puede obtener como:

$$N_C = \int_0^{r_m} dN_{O,r} = \int_0^{r_m} \rho_O(O,r) dV = \int_0^{r_m} \rho g_{OO}(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi\rho \int_0^{r_m} g_{OO}(r) r^2 dr \quad (112)$$

Este número en el caso del agua da un valor muy cercano a cuatro, confirmando, en primera instancia el modelo previsto. ¿Qué ocurre, de acuerdo con este modelo, con la segunda capa de solvatación? Hemos de pensar que las moléculas que forman la segunda capa de solvatación de nuestra molécula central, están a su vez formando puentes de

hidrógeno con las moléculas de la primera capa y por lo tanto deben de cumplir los mismos requisitos de direccionalidad (aproximadamente tetraédrica) y distancia ( $2.8 \text{ \AA}$  entre los átomos de oxígeno). Por lo tanto, tal y como muestra la siguiente figura, los átomos de oxígeno de la segunda capa de solvatación de nuestra molécula central no se encontrarán a dos veces el ‘diámetro molecular’ ( $2\sigma$ ) sino a sólo  $1.6\sigma$  (el factor 1.6 puede obtenerse aplicando el teorema del coseno al triángulo formado por los tres oxígenos, sabiendo que el ángulo entre ellos es aproximadamente tetraédrico) o lo que es lo mismo a aproximadamente  $4.5 \text{ \AA}$ , tal y como aparece el segundo pico en la función de distribución radial  $g_{OO}(r)$ . Evidentemente, si ignorásemos la direccionalidad impuesta por los puentes de hidrógeno la segunda capa se situaría a  $2\sigma$  en promedio, tal y como muestra el modelo de líquido simple que aparece también en la figura.



Las funciones de distribución  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  confirman el modelo analizado para la estructura del agua líquida. Así el primer pico de la función  $g_{OH}(r)$  aparece aproximadamente a  $1.9 \text{ \AA}$ , valor que puede reproducirse suponiendo que el puente de hidrógeno  $O \cdots H-O$  es prácticamente lineal. En ese caso y sabiendo que el primer pico de la función  $g_{OO}(r)$  aparece a  $2.8 \text{ \AA}$  y que el enlace  $OH$  tiene una longitud aproximada de  $0.97 \text{ \AA}$  se obtiene una distancia entre el oxígeno de la molécula central y los hidrógenos unidos por puente de hidrógeno de aproximadamente  $1.8 \text{ \AA}$ . El segundo pico de la función  $g_{OH}(r)$  aparece a aproximadamente  $3.2 \text{ \AA}$  y corresponde a la distancia entre el oxígeno de la molécula central y aquellos átomos de hidrógeno de las moléculas de agua de la primera

capa de solvatación que no forman interacción directa con los pares solitarios de este oxígeno. Por último la función  $g_{HH}(r)$  muestra un único pico correspondiente a la distancia entre los hidrógenos de la molécula tomada como referencia y los hidrógenos de las moléculas que la rodean.

### 5.3. Relación de $g(r)$ con las propiedades termodinámicas

Como hemos visto la función de distribución radial  $g(r)$  nos permite conocer la distribución promedio del resto de moléculas respecto a una cualquiera y por tanto nos informa de la separación entre pares de moléculas. Aceptando la aproximación de pares, de la cual hemos hablado anteriormente, ésta sería toda la información necesaria para poder cuantificar las interacciones intermoleculares y su contribución a las propiedades termodinámicas y estructurales de los líquidos.

Ya hemos visto cómo podemos extraer información estructural de la función de distribución radial calculando el número de coordinación. Vamos ahora a utilizar esta función para calcular propiedades termodinámicas y en particular la energía interna. En buena aproximación la función de partición de un sistema real puede escribirse como el producto de la función de partición del sistema ideal (sin considerar interacciones intermoleculares) y de la contribución de estas interacciones:

$$Q_{\text{real}} = Q_{\text{ideal}} Q_{\text{inter}} \quad (113)$$

Como las propiedades termodinámicas dependen funcionalmente del logaritmo de la función de partición, cualquier propiedad termodinámica, y en concreto la energía interna, podrá escribirse como la suma de las contribuciones ideales y de la contribución de las interacciones intermoleculares:

$$U_{\text{real}} = U_{\text{ideal}} + U_{\text{int}} \quad (114)$$

Vamos a centrarnos aquí en el cálculo de la contribución de las interacciones intermoleculares a la energía interna. Para ello supongamos que la energía potencial de interacción entre un par de molécula situadas a una distancia  $r$  viene dada por la función  $V_{\text{inter}}(r)$  (esta función puede ser el potencial de Lennar-Jones o cualquier otro). En el interior de un fluido la distancia entre un par de moléculas puede cambiar y si queremos

calcular la energía de interacción promedio habrá que tener en cuenta la probabilidad de que un par de moléculas aparezca separado por una distancia  $r$  ( $dp_r$ ):

$$\langle u_{\text{int}} \rangle = \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) dp_r = \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{dN_r}{N} = \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{\rho g(r) 4\pi r^2 dr}{N} \quad (115)$$

La integral debe realizarse para todas las distancias posibles, es decir entre cero y las dimensiones del recipiente. Sin embargo, para muestras macroscópicas la integral puede realizarse entre cero e infinito sin cometer error significativo. Esta última expresión nos proporcionaría pues la energía de interacción promedio entre un par de moléculas y por tanto su contribución a la energía interna. Para obtener la contribución total hemos de contabilizar el número de pares distintos que tenemos en el interior del fluido. Si éste contiene  $N$  moléculas el número de pares será  $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ , donde al dividir por dos evitamos contar dos veces un mismo par de moléculas. Así, la contribución de las interacciones intermoleculares a la energía interna del fluido será:

$$U_{\text{int}} = \frac{N^2}{2} \langle u_{\text{int}} \rangle = \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{\rho g(r) 4\pi r^2 dr}{N} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) g(r) r^2 dr \quad (116)$$

A partir de esta expresión es posible obtener otras propiedades termodinámicas como por ejemplo la capacidad calorífica:

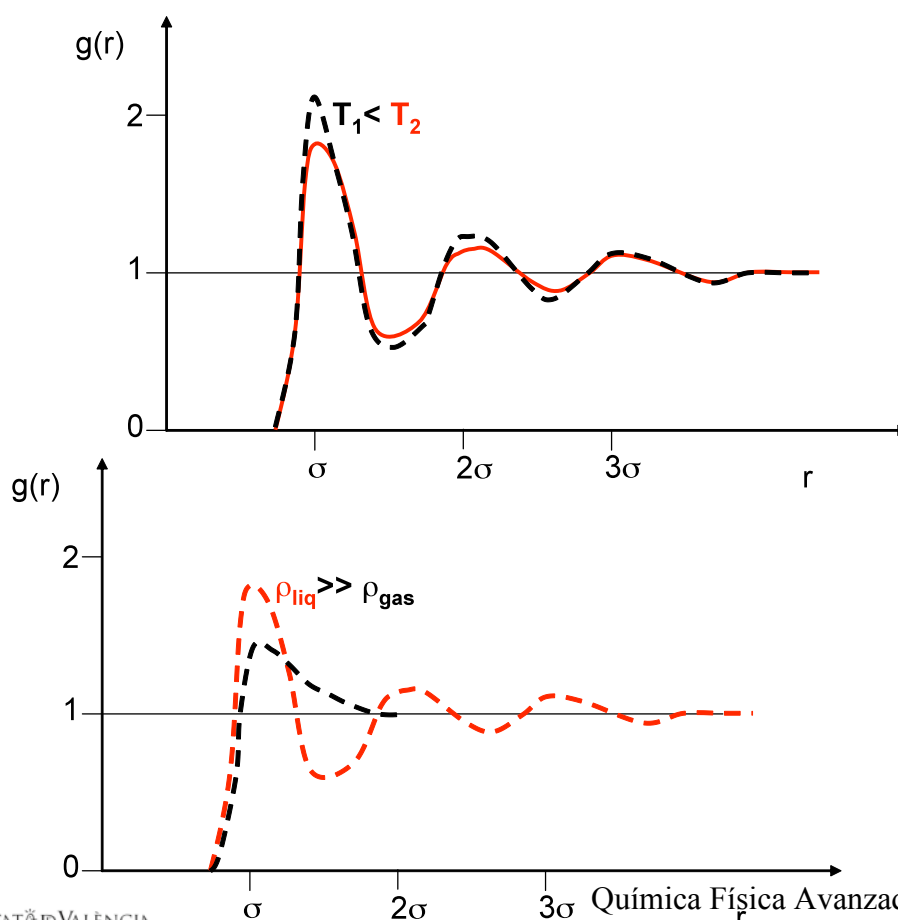
$$C_{v,\text{int}} = \left( \frac{\delta U_{\text{int}}}{\delta T} \right)_V = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \left( \frac{\delta g(r)}{\delta T} \right)_V r^2 dr \quad (117)$$

#### 5.4. Función de distribución radial y estructura de los líquidos

Con el objetivo de comprender el origen de la típica estructura en picos que presentan la función de distribución radial de los líquidos se puede analizar el impacto que los cambios de las condiciones experimentales tienen sobre la misma. Para simplificar la discusión nos centraremos en líquidos simples cuya función de distribución  $g(r)$  presenta varios picos a valores múltiplos del diámetro molecular. En particular vamos a analizar el efecto de los cambios de temperatura y de densidad. Aunque pueda parecer sorprendente, se ha



observado que las variaciones de temperatura tienen muy poco efecto sobre la función de distribución radial si la densidad se mantiene constante. Normalmente estamos acostumbrados a la experiencia de pasar de un estado de la materia a otro cambiando la temperatura (por ejemplo de vapor de agua a agua líquida) pero estas transiciones tienen lugar acompañadas por cambios en la densidad del sistema (el líquido es mucho más denso que el vapor). Sin embargo, sí que se observan cambios muy importantes en la estructura de picos de la función de distribución radial si se obtienen a diferentes densidades, aun cuando la temperatura se mantenga constante. La siguiente figura muestra el efecto de la temperatura y la densidad sobre la función  $g(r)$  de un líquido simple. Como puede observarse un aumento de la temperatura (a densidad constante) se refleja en una ligera disminución de la altura de los picos y un ligero aumento en los mínimos de la función  $g(r)$ . Estos cambios pueden entenderse recordando que un aumento de la temperatura implica un aumento de la energía cinética traslacional de las moléculas y por tanto un aumento en la movilidad de las mismas. Al subir la temperatura estamos favoreciendo el intercambio entre moléculas de la primera capa con la segunda y en general con el resto del disolvente, lo que se traduce en los cambios observados en  $g(r)$ .

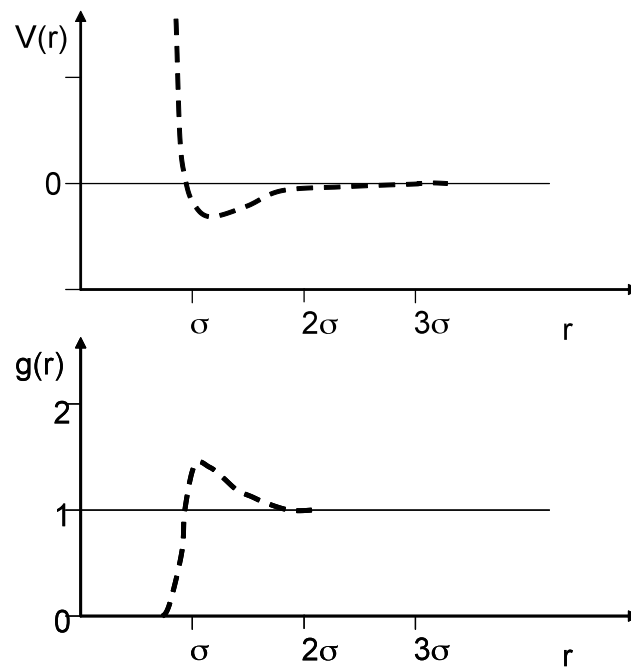


En la misma figura se muestran las funciones  $g(r)$  obtenidas para una sustancia formada por moléculas esféricas interactuantes a dos densidades muy diferentes (correspondientes a valores característicos de esta sustancia en estado líquido y en estado gaseoso) pero a la misma temperatura. Los cambios son ahora muy significativos. De hecho cuando la densidad disminuye hasta alcanzar valores del estado gaseoso la típica estructura en picos de la función de distribución radial, que refleja las sucesivas capas de solvatación, queda reducida a un solo pico situado a una distancia aproximadamente igual al diámetro molecular. Evidentemente, en el efecto de la densidad está la clave para entender la estructura de los líquidos.

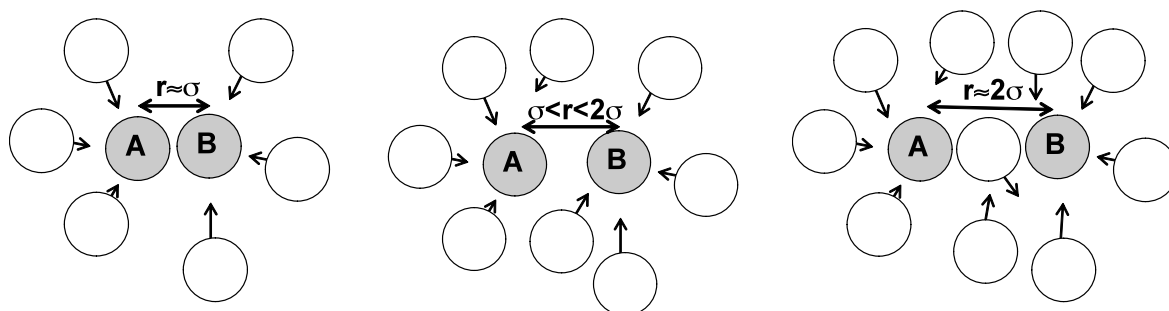
Para analizar este hecho vamos a centrarnos primero en la función de distribución radial de nuestra sustancia en estado gaseoso. Siendo moléculas esféricas podemos suponer que la interacción queda bien descrita por un potencial de tipo Lennard-Jones y al ser baja la densidad podemos analizar la interacción entre un par de moléculas ignorando las demás. La existencia de una interacción hace que la energía del par de moléculas cambie con la distancia y por tanto, de acuerdo con el factor de Boltzmann ( $\exp(-E/kT)$ ) variará la probabilidad de encontrar el par de moléculas separadas por una determinada distancia. Tal y como se muestra en la siguiente figura el potencial de interacción es positivo y muy grande a distancias menores de  $\sigma$  (definido como la distancia a la cual  $V_{\text{int}}$  se anula). Por lo tanto, a esas distancias el factor de Boltzmann tendrá un valor muy pequeño y la probabilidad de encontrar un par de moléculas separadas por una distancia  $r \leq \sigma$  será muy pequeña. Consecuentemente la función  $g(r)$  se anula. A partir de  $r = \sigma$  el potencial se hace negativo hasta alcanzar un mínimo. Para ese valor ( $2^{1/6}\sigma \approx 1.1\sigma$ ) se hará máxima la probabilidad y por tanto la función de distribución radial alcanza un máximo. A partir de esa distancia la energía de interacción aumenta suavemente hasta hacerse nula a distancia muy grandes. La función de distribución  $g(r)$  muestra una suave decaimiento hasta

alcanzar un valor constante igual a la unidad. Es decir, la interacción intermolecular explica satisfactoriamente la forma de la función de distribución radial para gases reales. De hecho es posible demostrar que en estos casos:

$$g(r) = e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \quad (118)$$

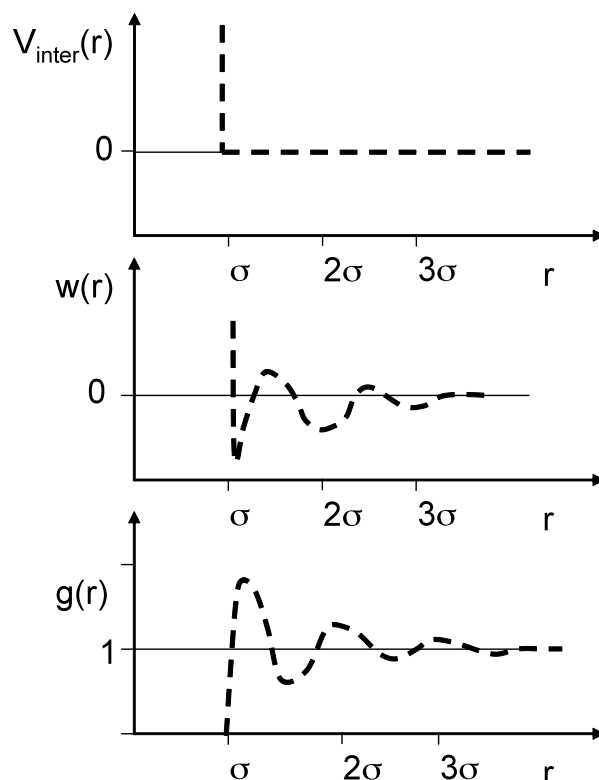


¿Por qué no ocurre lo mismo en los líquidos? Si las moléculas son las mismas el potencial de interacción entre el par de moléculas es el mismo y sin embargo la función de distribución radial es muy diferente. Consideremos el caso de un líquido formado por esferas rígidas. En este caso el potencial no muestra ninguna parte atractiva: es repulsivo ( $+\infty$ ) si  $r < \sigma$  y nulo en cualquier otro caso. Por lo tanto, de acuerdo con el argumento anterior, la función de distribución radial debería ser nula a  $r < \sigma$  e igual a la unidad para distancia mayores (tal y como veíamos al principio de esta sección). Sin embargo si la densidad es la propia de un líquido la función de distribución radial para esferas rígidas muestra la típica estructura en capas. La razón se encuentra precisamente en la densidad. Cuando estamos en fase líquida no podemos ignorar la presencia de otras moléculas cuando analizamos la interacción entre un par cualquiera. Supongamos que tenemos dos moléculas (A y B) cuya interacción se describe por el potencial de esferas rígidas separadas por una distancia ligeramente mayor a  $\sigma$ . En este caso no existe ninguna interacción directa entre ellas (el potencial de interacción es nulo). Tal y como muestra la siguiente figura este par de moléculas se encuentra rodeado por muchas otras que colisionarán con ellas con velocidades dadas por la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Las moléculas que colisionan con una molécula determinada pueden provenir de cualquier dirección y el promedio temporal es una fuerza nula sobre ésta. Sin embargo, al analizar el efecto de las colisiones sobre nuestro par A-B hemos de tener en cuenta que la molécula B apantalla aquellas colisiones que podría sufrir la molécula A desde su posición. Lógicamente la molécula A apantalla colisiones que podrían ocurrir sobre la B. El resultado es que la molécula A experimentará, como consecuencia de las colisiones que sufre, una fuerza neta en promedio que la dirige hacia la molécula B, mientras que la molécula B experimentará una fuerza hacia la molécula A. Es decir, aun sin interaccionar directamente entre ellas existe una fuerza media que las mantiene unidas, fuerza media resultante de las colisiones con las moléculas que rodean al par considerado, o lo que es lo mismo existe un potencial atractivo entre ellas a esa distancia al cual se denomina *potencial de fuerza media*. Este fenómeno explica la existencia de un pico en la función de distribución radial a una distancia aproximadamente igual a  $\sigma$ .



Tal y como muestra la figura si la distancia entre el par de moléculas A-B aumenta el apantallamiento será menos efectivo ya que se podrán producir algunas colisiones que contribuyan a alejar el par. El resultado promedio es la disminución de la fuerza atractiva promedio entre el par A-B y por tanto disminuye la función de distribución radial  $g(r)$ . Si seguimos alejando el par de moléculas A-B hasta que la distancia sea aproximadamente  $2\sigma$  entonces será posible que otra molécula se sitúe entre ambas, volviendo a producirse un apantallamiento muy efectivo de las colisiones que contribuyen a separar el par de moléculas. Es decir, cuando la distancia aumenta hasta  $r=2\sigma$  aumenta el potencial atractivo de fuerza media entre las moléculas A-B y por tanto aparece un nuevo pico en la función de distribución radial  $g(r)$ . Este pico será menor que el primero pues no siempre aparecerá una molécula situada entre A y B cuando la distancia sea  $2\sigma$ . La evolución con la distancia del potencial de interacción, el potencial de fuerza media y la función de distribución radial se muestra en la siguiente figura. En este caso, la relación de la función  $g(r)$  no se establece con el potencial de interacción, sino con el potencial de fuerza media  $w(r)$ :

$$g(r) = e^{-w(r)/kT} \quad (119)$$



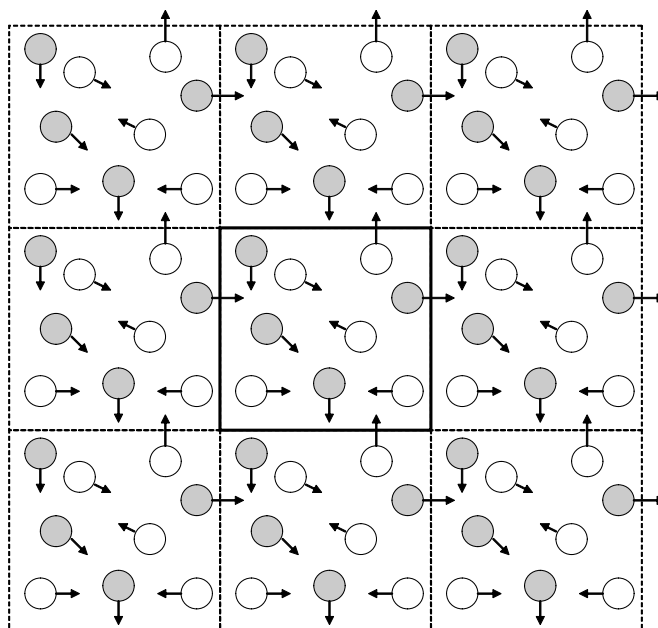
De forma simplificada podríamos decir que en el caso de los líquidos simples la formación de las diferentes capas de solvatación que da lugar a la aparición de picos en la función de distribución radial se debe a las colisiones intermoleculares o, lo que es lo mismo, a las fuerzas repulsivas que surgen en su interior. Evidentemente es necesario que la densidad sea lo suficientemente alta como para que la atracción entre moléculas inducida por las colisiones con las demás sea significativa. Las fuerzas atractivas son las responsables de que se alcance una densidad importante en determinadas condiciones de presión y temperatura. Por otra parte, como hemos visto en el caso del agua, la existencia de fuerzas atractivas fuertes y direccionales (como los puentes de hidrógeno) pueden modificar de forma importante la estructura de picos que surgiría como consecuencia de las repulsiones.

## 6. Métodos de Simulación

Mientras que en los sistemas ideales es posible obtener expresiones exactas que nos dan sus propiedades termodinámicas a partir de las microscópicas esto no es posible en los sistemas reales. La complejidad introducida por la existencia de interacciones

intermoleculares obliga a trabajar con expresiones aproximadas, basadas muchas veces en el comportamiento límite marcado por los sistemas ideales, o bien renunciar a tener expresiones analíticas y estudiar las propiedades del sistema utilizando métodos de simulación. Estos métodos permiten trabajar con modelos suficientemente complejos como para reproducir aceptablemente el comportamiento experimental.

La idea básica en los métodos de simulación consiste en la generación mediante ordenador de un número grande de microestados sobre los que obtener las propiedades de interés y luego promediar para pasar a la descripción macroscópica. El problema reside en que para conocer la configuración necesitamos especificar (en una descripción clásica) las coordenadas y velocidades de las  $N$  partículas que forman el sistema (un total de  $6N$  variables). Los ordenadores actuales permiten trabajar con sistemas formados por hasta  $10^4$  partículas que, aunque pueda parecer un número grande, resulta insuficiente para describir un sistema macroscópico. Si pensamos en el estudio del agua líquida con este número de moléculas estaríamos simulando un cubo de arista aproximadamente igual a  $31 \text{ \AA}$ . La proporción de moléculas que caerían cerca de la ‘superficie’ sería mucho mayor que en una muestra macroscópica de agua (donde se pueden ignorar los efectos de superficie) y por lo tanto el sistema estudiado no correspondería con el sistema real. Para evitar estos problemas se recurre al uso de condiciones de contorno periódicas. Tal y como muestra la siguiente figura el sistema estudiado se replica en el espacio de forma que las partículas del sistema estudiado (en el centro de la figura) ya no encuentran paredes en su movimiento sino que pueden abandonar los límites. En ese caso otra partícula de una de las réplicas entrará al sistema bajo estudio por la pared opuesta.



Los métodos de simulación que se emplean en la actualidad son el método de Monte Carlo y la Dinámica Molecular. La diferencia fundamental entre ellos radica que en el primero las propiedades macroscópicas se obtienen a través de un promedio del colectivo mientras que en segundo se hace uso del promedio temporal.

### 6.1. Método de Monte Carlo

En el método de Monte Carlo se parte de un conjunto de coordenadas de nuestras  $N$  partículas y se modifican las coordenadas de una o más de ellas aleatoriamente (de ahí el nombre de Monte Carlo) para generar nuevas configuraciones. Si el proceso se realizara un número infinito de veces podríamos explorar todas las configuraciones del sistema y podríamos calcular cualquier propiedad mecánica promedio simplemente pesando cada configuración (i) por su factor de Boltzmann:

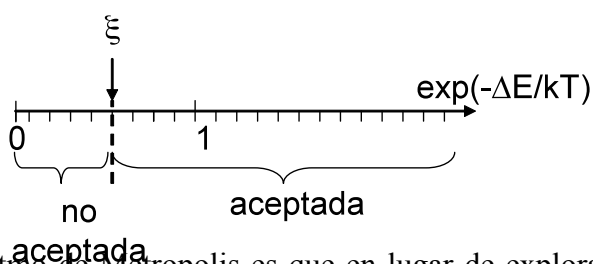
$$\bar{X} = \sum_i X_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (120)$$

Evidentemente es imposible generar un número infinito de configuraciones por lo que se hace necesaria una estrategia más efectiva. La generación de configuraciones al azar puede dar lugar a una proporción muy grande de situaciones con energía alta (por ejemplo



porque se solapan dos partículas) las cuales contribuirían muy poco al promedio que aparece en la ecuación anterior. Elegir configuraciones al azar y pesarlas a posteriori de acuerdo con el factor de Boltzmann para obtener valores promedios es una estrategia muy ineficiente.

Una estrategia más apropiada pasa por la generación de configuraciones con una probabilidad proporcional a  $\exp(-E_i/kT)$  y luego tomar directamente el valor promedio para calcular propiedades macroscópicas. Esta estrategia es la base del algoritmo de Metropolis. Supongamos que tenemos una configuración inicial del sistema (i) con energía  $E_i$ . Se genera un nuevo conjunto de coordenadas (i+1) por desplazamiento al azar de una o más partículas y se calcula la energía de la nueva configuración. Si la nueva energía es menor que la anterior ( $\Delta E = E_{i+1} - E_i < 0$ ) se acepta la nueva configuración y se utilizará para el cálculo de propiedades macroscópicas. Si la energía es mayor ( $\Delta E > 0$ ) se selecciona un número al azar  $0 \leq \xi \leq 1$  para proceder a un nuevo test: si  $\exp(-\Delta E/kT) > \xi$  la configuración se acepta mientras que si  $\exp(-\Delta E/kT) < \xi$  la configuración se rechaza y se vuelve a la anterior. Tal y como muestra la siguiente figura este test permite seleccionar las configuraciones de acuerdo al factor de Boltzmann con lo que para el cálculo de propiedades macroscópicas bastará con realizar un simple promedio sobre todas las configuraciones aceptadas (todas con el mismo peso).



El efecto del algoritmo de Metropolis es que en lugar de explorar al azar el conjunto de configuraciones del sistema, se va a explorar de manera preferente aquellas configuraciones que son importantes, es decir, aquellas que contribuyen más a las propiedades macroscópicas.

## 6.2. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular es un método conceptualmente más simple. Consiste en la solución de las ecuaciones de movimiento para las  $N$  partículas que forman el sistema generando un conjunto de coordenadas y velocidades en distintos instantes. Con estas coordenadas y velocidades podemos calcular cualquier propiedad realizando un promedio temporal sobre las propiedades microscópicas:

$$\bar{X} = \langle X \rangle_t \quad (121)$$

La diferencia fundamental con el método anterior es pues que la secuencia de coordenadas obtenidas no es aleatoria sino que viene dictada por las ecuaciones del movimiento lo que permite también el cálculo de propiedades de transporte (es decir, fuera del equilibrio) que no son accesibles en el método de Monte Carlo.

Para cada partícula ( $j$ ) será necesario pues resolver una ecuación del tipo:

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = \vec{F}_j = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_j) \quad (122)$$

Donde  $m_j$  es la masa de la partícula,  $\vec{r}_j$  su vector posición y  $\vec{F}_j$  la fuerza que actúa sobre ella, la cual se puede obtener como el gradiente del potencial  $V(\vec{r})$ . En la práctica estas ecuaciones se solucionan mediante una expansión de Taylor con la cual es posible obtener las coordenadas y velocidades tras un cierto intervalo de tiempo  $\Delta t$ :

$$\begin{aligned} \vec{r}_j(t + \Delta t) &= \vec{r}_j(t) + \vec{v}_j(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_j(t)\Delta t^2 + \dots \\ \vec{v}_j(t + \Delta t) &= \vec{v}_j(t) + \vec{a}_j(t)\Delta t + \dots \end{aligned} \quad (123)$$

Esta expansión suele truncarse a segundo orden, o lo que es lo mismo, se resuelven las ecuaciones del movimiento en un intervalo  $\Delta t$  suponiendo que durante ese tiempo las fuerzas (y por tanto las aceleraciones) permanecen constantes. De esta forma podemos resolver las ecuaciones anteriores tomando:

$$\vec{a}_j(t) = -\frac{1}{m_j} \vec{\nabla}_j V(\vec{r}_j) \quad (124)$$

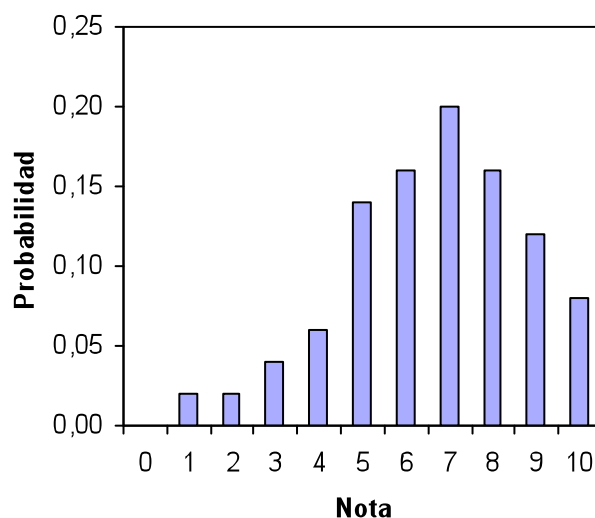
Una vez obtenidas las nuevas posiciones y velocidades a  $t+\Delta t$  se pueden recalculan las fuerzas que actúan sobre cada partícula y resolver el sistema para  $t+2\Delta t$ . Existen diversos algoritmos que permiten minimizar el error introducido en esta aproximación mediante correcciones de tercer orden a la expansión. Sin embargo, la elección crítica en los métodos de Dinámica Molecular reside en la elección del  $\Delta t$ . Este debe ser lo suficientemente pequeño como para que las fuerzas puedan ser consideradas aproximadamente constantes en ese intervalo (y por lo tanto deberá ser menor que el tiempo característico de las vibraciones moleculares más rápidas que se estén describiendo). Por otro lado debe ser lo suficientemente grande como para que durante la simulación computacional se explore un tiempo total significativo de forma que las propiedades promedio obtenidas estén bien convergidas. Una elección típica sería la de  $\Delta t=1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$ .

### Apéndice: Funciones de Distribución

Cuando estamos describiendo la velocidad desde un punto de vista clásico estamos refiriéndonos a una variable que cambia de forma continua, no discreta, y por tanto, estrictamente, la probabilidad de encontrar un determinado valor exacto de la velocidad es cero. Cuando se tienen variables continuas, su distribución entre la población no se caracteriza por un conjunto discreto de valores de la probabilidad, sino por una función que proporciona la densidad de probabilidad o función de distribución. Pensemos en el caso de un examen de 10 preguntas donde los alumnos pueden obtener, para cada una de ellas, la calificación de 0 ó 1. La nota del examen puede ser por tanto cualquier valor del conjunto discreto [0, 1, 2, ..., 9, 10]. La distribución de la propiedad entre la población de estudiantes (digamos  $N=50$ ) viene dada por el número de estudiantes que ha obtenido cada uno de los posibles valores [ $N_0, N_1, \dots, N_{10}$ ]. Evidentemente, esta distribución puede darse también en forma de probabilidad, sin más que dividir cada uno de los  $N_i$  por el número total  $N$ .

Nota ( $x_i$ )	$N_i$	$p_i$
0	0	0
1	1	0,02
2	1	0,02
3	2	0,04
4	3	0,06
5	7	0,14
6	8	0,16
7	10	0,20
8	8	0,16
9	6	0,12
10	4	0,08
$\sum_i N_i = 50$		$\sum_i p_i = 1$

La representación de la distribución de la propiedad es en este caso el conjunto de valores de la probabilidad de obtener cada una de las posibles notas en el examen.



En cambio, si se trata de una variable continua no podemos hablar de la probabilidad de encontrar en nuestra población un determinado valor. ¿Cuál es la probabilidad de que una molécula tenga como módulo de la velocidad 100 m/s?. ¿Qué quiere decir esta pregunta? ¿Exactamente 100,000...00 m/s? Entonces la respuesta sería cero. Cuando tenemos una variable discreta es necesario hablar de la probabilidad de que la variable  $x$  tome un determinado valor entre  $x$  y  $x+\Delta x$ . Evidentemente, el resultado dependerá de la amplitud del intervalo considerado ( $\Delta x$ ).

$$p(x) = \frac{N_{x-x+\Delta x}}{N} \quad (\text{A1})$$

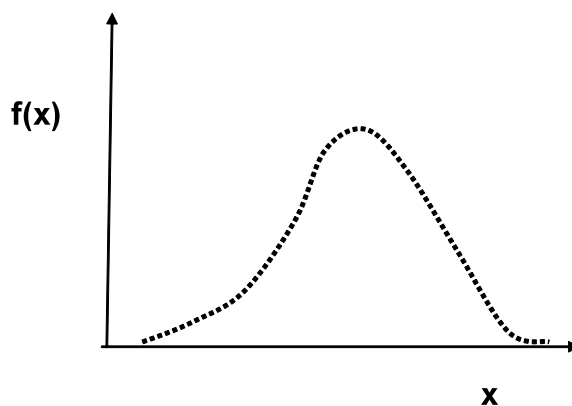
Si nuestra muestra es muy grande podremos obviar este problema considerando intervalos de tamaño infinitesimal y preguntándonos entonces cuál es la probabilidad de que la variable  $x$  tome un determinado valor entre  $x$  y  $x+dx$ . Evidentemente en ese caso la probabilidad será un diferencial, ya que el número de casos presentando valores en ese intervalo sería infinitesimal también ( $dN$ ):

$$dp(x) = \frac{dN_{x-x+dx}}{N} \quad (\text{A2})$$

Para evitarnos trabajar con diferenciales y poder tener una función finita se *define* la función de distribución de la variable  $x$  ( $f(x)$ ) como la densidad de probabilidad o probabilidad por unidad de intervalo, de forma que:

$$dp(x) = f(x)dx$$

Teniendo en cuenta que la probabilidad es una magnitud adimensional, la función de distribución tendrá unidades de  $x^{-1}$ . Esta función es representable y puede trabajarse con ella de forma análoga a como se hace con la probabilidad:



Así, si estamos interesados en obtener la nota media de nuestro caso anterior podemos simplemente multiplicar cada uno de los posibles resultados ( $x_i$ ) por su probabilidad y sumar. Esto es equivalente a sumar todas las notas y dividir por el número total de casos (N):

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i x_i = \sum_i p_i x_i \quad (\text{A3})$$

Pues bien, en el caso de una variable continua, el valor medio también se obtiene multiplicando la variable por la probabilidad ( $dp(x)$ ) y sumando (integrando) para todos los posibles valores:

$$\langle x \rangle = \int_{\forall x} x dp(x) = \int_{\forall x} x f(x) dx \quad (\text{A4})$$

De igual manera podemos calcular el valor promedio de cualquier propiedad que dependa de  $x$  ( $h(x)$ ):

$$\langle h(x) \rangle = \int_{\forall x} h(x) dp(x) = \int_{\forall x} h(x) f(x) dx \quad (\text{A5})$$

## 7. Bibliografía

- Tuñón y E. Silla. *Química Molecular Estadística*. Síntesis, Madrid 2008
- J. Bertrán y J. Núñez (coords). *Química Física*. Ariel, Barcelona 2002
- P. Atkins. *Química Física (6ª ed.)*. Omega, Barcelona 1999
- R. S. Berry, S. A. Rice & J. Ross. *Physical Chemistry (2ª ed.)*. Oxford University Press, New York, 2000
- D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1976.
- M. Díaz-Peña. *Termodinámica Estadística*. Alhambra, Madrid, 1979.
- D. Frenkel & B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1996